

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Суханова Андрея Анатольевича на тему: «Закономерности формирования спиновых состояний в молекулярных диадах», представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность темы исследования. Диссертация Суханова А.А. посвящена установлению механизмов формирования и эволюции спиновых состояний в молекулярных системах с двумя взаимодействующими центрами. Исследованы фотовозбуждённые органические донорно-акцепторные диады, спин-коррелированные радикальные пары фотосистемы I и диады ионов диспрозия в гетерометаллических комплексах. Объединяющим содержанием работы является выяснение связи между молекулярной структурой, электронными взаимодействиями и наблюдаемыми спиновыми свойствами различными методиками спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Актуальность такого исследования определяется необходимостью управлять образованием, локализацией и временем жизни возбуждённых состояний, а также магнитной релаксацией молекул. Для органических донорно-акцепторных систем эти вопросы непосредственно связаны с эффективностью интеркомбинационной конверсии и термически активированной задержанной флуоресценции. Для комплексов редкоземельных ионов существенны соотношение обменного и дипольного взаимодействий и их влияние на релаксацию намагниченности. Самостоятельное значение имеет корректное определение межспиновых расстояний в биологических системах, где структурные и релаксационные эффекты могут проявляться в одном экспериментальном сигнале.

Крайне важно отметить, что в диссертации исследуются характеристики, которые трудно однозначно установить только оптическими или магнитометрическими методами. Анализ расщепления в нулевом поле, неравновесной электронной спиновой поляризации и её временной эволюции позволяет различать парамагнитные состояния и проверять механизмы их образования. Поэтому выбранная тема актуальна как для химической физики молекулярных систем, так и для развития диагностических возможностей магнитного резонанса.

Содержание работы и основные научные результаты. Диссертация изложена на 183 страницах, содержит 95 рисунков и 23 таблицы. Она состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 189 наименований. Во введении сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, положения, выносимые на защиту, и сведения о личном вкладе соискателя.

В первых двух главах рассмотрены основы стационарной, время-разрешённой и импульсной ЭПР-спектроскопии, спиновые взаимодействия, механизмы формирования триплетных состояний и поляризации спин-коррелированных радикальных пар. Этот материал создаёт необходимую основу для интерпретации последующих экспериментов. Существенно, что автор связывает форму неравновесного спектра с конкретными каналами заселения спиновых подуровней, а не ограничивается определением параметров спинового гамильтониана.

Третья глава составляет основную экспериментальную часть диссертации и посвящена компактным органическим диадам. Для системы BODIPY–антрацен показана возможность одновременного наблюдения трёх триплетных состояний. В диаде BDP-AN-2 выделены вклады состояний, локализованных на фрагментах BODIPY и антрацена, и состояния с разделёнными зарядами. Отнесение подкреплено различиями параметров тонкой структуры, анализом спиновой поляризации и сопоставлением с модельными хромофорами. Совокупность результатов обосновывает существенную роль интеркомбинационной конверсии, связанной со спин-орбитальным взаимодействием при переносе и рекомбинации заряда, то есть механизма SOCT-ISC.

Для ортогональных димеров BODIPY предложена интерпретация спектров как суммы вкладов триплетов, локализованных на разных субъединицах. Установлено изменение относительных поляризационных вкладов с температурой и задержкой после лазерного импульса. Эти данные согласуются с внутримолекулярным переносом триплетной энергии и позволяют обсуждать механизм образования триплетов в системах, для которых оптическое разделение вкладов двух близких хромофоров затруднено. Методическая ценность результата состоит в использовании спиновой поляризации как дополнительного признака локализации возбуждения.

Отдельного внимания заслуживают исследования магнитофотоселекции и диад с искривлённым сопряжённым каркасом. Сопоставление спектров, полученных при различных направлениях

поляризации возбуждающего света, даёт информацию о взаимной ориентации оптического дипольного момента перехода и главных осей тензора тонкой структуры. На примере производных периленбисимида показано, что геометрическое искажение молекулы следует рассматривать совместно с распределением спиновой плотности и механизмом заселения триплетного состояния.

Важный результат получен для диад нафталимид–фенотиазин, проявляющих термически активированную задержанную флуоресценцию. Методами время-разрешённого ЭПР и электронного спинового эха выявлены локализованное триплетное состояние ${}^3\text{LE}$ и триплетное состояние с разделёнными зарядами ${}^3\text{CT}$, обозначенное в диссертации как ${}^3\text{PZ}$. Для NI-PTZ эти состояния существенно различаются по модулю параметра D: около 2250 и 430 МГц соответственно. Зарегистрирована временная инверсия электронной спиновой поляризации состояния ${}^3\text{CT}$. Сопоставление нескольких диад, отличающихся строением и фотофизическими свойствами, даёт экспериментальную основу для обсуждения участия близких триплетных состояний в механизме обратной интеркомбинационной конверсии. Исследование мультirezонансных эмиттеров и их аддуктов расширяет круг объектов, для которых такой подход оказывается информативным.

В четвёртой главе исследовано влияние спин-решеточной релаксации на частоту модуляции электронного спинового эха радикальной пары $\text{P}_{700}^+ \text{A}_1^-$ фотосистемы I в трегалозной матрице. При нагревании нативного комплекса обнаружено уменьшение наблюдаемой частоты модуляции. Автор рассматривает механизм, в котором случайные перевороты спина восстановленного хинона изменяют динамику дипольного взаимодействия. Сравнение нативной фотосистемы I с препаратами, лишёнными части либо всех железо-серных кластеров, служит содержательным способом проверки роли этих центров в релаксации.

Принципиальное значение данного раздела состоит в разграничении истинного параметра дипольного взаимодействия и частоты, непосредственно извлекаемой из затухающего сигнала эха. Результат показывает необходимость учитывать спиновую динамику при интерпретации температурных изменений межцентровых расстояний. Это методическое положение представляет интерес и за пределами фотосинтетических реакционных центров, поскольку относится к самой процедуре получения структурной информации из импульсных ЭПР-измерений.

Пятая глава посвящена гетерометаллическим комплексам Fe_2Dy_2 и Al_2Dy_2 . Многочастотная ЭПР-спектроскопия в X-, Q- и W-диапазонах совместно с квантовохимическими расчётами использована для анализа низколежащих состояний и слабого взаимодействия между ионами диспрозия. Для Al_2Dy_2 из моделирования спектров определён модуль эффективного параметра изингового взаимодействия $0,86 \pm 0,02 \text{ см}^{-1}$. Рассмотрены обменный и дипольный вклады, влияние сильной магнитной анизотропии и связь низкоэнергетической структуры с релаксацией намагниченности. Особенно ценно, что ЭПР позволяет разрешать слабые взаимодействия, количественное выделение которых из одних магнитометрических данных затруднено.

Научная новизна и значимость результатов. Научная новизна диссертации определяется получением и взаимосвязанной интерпретацией новых спектроскопических данных о локализованных и зарядово-разделённых триплетных состояниях, их спиновой поляризации и взаимных превращениях. К наиболее существенным результатам можно отнести выделение трёх триплетных вкладов в BDP-AN-2, установление температурной и временной эволюции поляризационных вкладов в димерах BODIPY и обнаружение двух типов триплетных состояний в диадах нафталимид–фенотиазин. Самостоятельными результатами являются экспериментальное исследование релаксационного сдвига частоты модуляции эха в фотосистеме I и определение параметров слабого взаимодействия в диадах диспрозия.

Теоретическая значимость диссертационной работы связана с уточнением представлений о спиновой селективности переноса и рекомбинации заряда, роли близких по энергии триплетных состояний в фотофизике диад и влиянии релаксации на наблюдаемые проявления межспинового взаимодействия. Разнообразие изученных объектов оправдано общим физическим подходом: автор устанавливает, как структура и взаимодействия определяют спиновые состояния, а затем использует ЭПР для экспериментальной проверки этих связей.

Практическая значимость состоит в развитии способов характеристики молекулярных материалов. Полученные результаты могут применяться при подборе хромофоров и связующих фрагментов для органических эмиттеров и фотосенсибилизаторов, при анализе магнитных комплексов 4f-элементов, а также при определении расстояний в многоцентровых системах. Прикладная ценность работы прежде всего заключается в спектроскопических критериях

и подходах к интерпретации, позволяющих обоснованно направлять дальнейший молекулярный дизайн.

Достоверность результатов и личный вклад автора. Достоверность основных экспериментальных результатов обеспечивается сочетанием стационарного, импульсного и время-разрешённого ЭПР, использованием нескольких частотных диапазонов, температурных и кинетических измерений, сравнением родственных соединений и модельных хромофоров. Существенную роль играет сопоставление магниторезонансных данных с оптической спектроскопией, магнитометрией и квантовохимическими расчётами. В работе приведены экспериментальные спектры и результаты их моделирования, позволяющие оценить основания предлагаемых интерпретаций.

Личный вклад соискателя чётко обозначен: все ЭПР-измерения выполнены А.А. Сухановым лично, а разработка методологии анализа, обработка и интерпретация соответствующих данных осуществлены им самостоятельно. Этот вклад составляет существенную часть содержания диссертации и соответствует её экспериментальной и методической направленности.

По теме диссертации опубликовано 25 работ; в автореферате приведён их библиографический список. Результаты представлены в профильных рецензируемых изданиях, включая Applied Magnetic Resonance, The Journal of Physical Chemistry, Chemical Science и другие журналы, и обсуждались на российских и международных конференциях. Основные результаты и положения диссертации отражены в публикациях. Автореферат передаёт содержание работы, её основные результаты и выводы.

Соответствие паспорту научной специальности. По предмету исследования, применённым методам и полученным результатам диссертация А.А. Суханова соответствует паспорту научной специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» по отрасли физико-математических наук. Содержание работы непосредственно относится к следующим направлениям исследований, указанным в паспорте.

Пункт 1 (в части механизмов молекулярных превращений, энергетической и спиновой динамики элементарных процессов и экспериментального исследования этих процессов). В диссертации изучены фотоиндуцированные разделение и рекомбинация заряда, образование

триплетных состояний и эволюция спиновой поляризации в донорно-акцепторных диадах. Установлена связь наблюдаемых спектроскопических характеристик с механизмами интеркомбинационной конверсии и переносом возбуждения (глава 3).

Пункт 2 (в части электронного и пространственного строения молекул и ионов, структуры и свойств молекулярных комплексов и кластеров). Этому направлению соответствуют определение локализации триплетного возбуждения в органических диадах, исследование взаимодействия парамагнитных центров фотосистемы I, а также анализ низлежащих состояний и параметров взаимодействия ионов Dy^{3+} в комплексах Fe_2Dy_2 и Al_2Dy_2 (главы 3–5).

Пункт 4 (в части селективного заселения электронных состояний, внутримолекулярной передачи энергии, энергетической релаксации и обмена). В работе исследованы селективность заселения триплетных подуровней, температурная и временная эволюция вкладов триплетных состояний димеров BODIPY, взаимодействие локализованных состояний и состояний с разделёнными зарядами в диадах нафталимид–фенотиазин. К этому направлению относится и рассмотрение роли спин-решеточной релаксации в наблюдаемой динамике радикальной пары (главы 3 и 4).

Пункт 5 (в части спиновой динамики, спиновой химии и экспериментальных методов исследования химической, энергетической и спиновой динамики). Это направление наиболее полно характеризует методическое содержание диссертации. Стационарный, времяразрешённый, многочастотный, импульсный ЭПР, магнитофотоселекция и др. используются для установления механизмов формирования спиновой поляризации, анализа релаксационных эффектов и определения слабых межцентровых взаимодействий (главы 3–5).

Пункт 6 (в части строения и структуры интермедиатов химических реакций). Соответствие этому пункту определяется исследованием короткоживущих парамагнитных состояний, возникающих при фотоиндуцированном переносе и рекомбинации заряда: радикальных пар и триплетных состояний с разделёнными зарядами. Установлены их спектроскопические признаки, локализация и участие в последующих фотофизических процессах (главы 3 и 4).

Таким образом, основное содержание диссертации соответствует пунктам 1, 4 и 5 паспорта специальности; результаты исследования электронного строения молекулярных комплексов и парамагнитных интермедиатов дополнительно соответствуют пунктам 2 и 6 в указанных

выше частях. Работа относится к химической физике и спиновой динамике молекулярных систем в рамках специальности 1.3.17.

Замечания и вопросы по диссертации. При общей положительной оценке работы считаю необходимым высказать следующие замечания.

1. При анализе димеров BODIPY относительные веса двух триплетных вкладов определяются в предположении заданной селективности заселения подуровней, а на с. 67 прямо отмечено, что модель не включает релаксационные и спектрально-диффузионные процессы. Желательно подробнее оценить устойчивость найденных весов к этим допущениям и разделить изменение количества триплетов на субъединицах и изменение их спиновой поляризации.

2. На с. 55 расстояние между неспаренными электронами состояния с разделёнными зарядами BDP-AN-2 оценено как 4,2 Å в приближении точечных диполей и сопоставлено с расстоянием 4,4 Å между центрами молекулярных фрагментов по данным DFT. Для столь компактной диады желательно обсудить погрешность точно-дипольного приближения с учётом пространственного распределения спиновой плотности. Такое уточнение позволило бы отделить эффективное магнитное расстояние от геометрического.

3. Связь низкотемпературной инверсии спиновой поляризации с механизмом задержанной флуоресценции требует более чёткого разграничения прямых наблюдений и модельной интерпретации. На с. 100–104 автор справедливо указывает, что температура ЭПР-измерений слишком низка для непосредственного отнесения инверсии к обратной интеркомбинационной конверсии. Кроме того, сходная инверсия наблюдается для NI-PTZ-O, у которого соответствующий канал задержанной флуоресценции не реализуется. Следовало бы яснее указать, какие результаты обосновывают участие состояний ^3LE и ^3CT в спин-вибронном механизме и какие дополнительные кинетические данные необходимы для количественного описания этого механизма при комнатной температуре.

4. В главе 4 предложена физически содержательная релаксационная интерпретация уменьшения частоты ESEEM. Вместе с тем сравнение эксперимента и расчёта на с. 134 охарактеризовано самим автором как качественное. Желательно привести оценку неопределённости извлекаемого времени релаксации и допустимого структурного вклада в сдвиг частоты. Для A_1 -core обсуждаются и быстрый обмен между ветвями переноса

электрона, и статическое распределение расстояний (с. 138–141); экспериментальные критерии различения этих моделей заслуживают более подробного рассмотрения.

5. В разделе 5.2 параметр взаимодействия для Al_2Dy_2 включает обменный и дипольный вклады. Их разделение существенно зависит от ориентации магнитных осей, поэтому полезно было бы оценить чувствительность вывода о преобладании обмена к неопределённости указанного угла 53° . Необходимо также согласовать знаковую конвенцию: при отрицательном знаке перед параметром взаимодействия в гамильтониане (80). На с. 154 приведено отрицательное значение J_{zz} и одновременно сделан вывод о ферромагнитном характере взаимодействия. Явное указание направлений локальных осей и принятого определения J_{zz} устранило бы неоднозначность этого вывода.

6. Для соединения 2 на с. 153 отмечено заметное расхождение между компонентой g_z , найденной из положения ЭПР-сигнала, и значением, согласующимся с расчётами и магнитометрией: около 14,5 и 19 соответственно. Этот факт заслуживает более развёрнутого обсуждения, поскольку касается согласованности двух экспериментальных способов характеристики одной системы.

Высказанные замечания относятся преимущественно к границам применимости отдельных моделей, полноте количественного обоснования и точности изложения. Они не отменяют полученных экспериментальных результатов и не снижают общей положительной оценки диссертации как значимого исследования спиновых состояний молекулярных систем.

Заключение. Докторский уровень диссертации А.А. Суханова определяется совокупностью новых физических результатов, глубиной их интерпретации и значением разработанных спектроскопических подходов. Во-первых, автором выполнено систематическое исследование нескольких семейств органических диад, позволившее установить закономерности локализации возбуждения и спиновой селективности образования триплетов. Выделение трёх триплетных вкладов в BDP-AN-2, анализ баланса состояний в димерах BODIPY и обнаружение локализованного и зарядово-разделённого триплетных состояний в диадах нафталимид–фенотиазин составляют взаимосвязанную экспериментальную основу для разграничения механизмов образования и превращения возбуждённых состояний. На этой основе сформулированы физические положения о роли геометрии диады,

локализации возбуждения и относительного расположения электронных уровней в её спиновой динамике.

Во-вторых, результаты работы имеют самостоятельное методологическое значение для ЭПР-спектроскопии. В исследовании фотосистемы I показана необходимость различать собственную частоту дипольного взаимодействия и частоту модуляции, наблюдаемую при наличии спиновой релаксации. Этот результат уточняет основания магниторезонансного определения межспиновых расстояний и задаёт условия корректной интерпретации температурных изменений сигнала эха. Тем самым выводы данного раздела важны для структурных исследований других многоцентровых парамагнитных систем с сопоставимыми релаксационными эффектами.

В-третьих, многочастотное исследование комплексов диспрозия расширяет возможности количественного определения слабых взаимодействий в системах с сильной магнитной анизотропией. Сопоставление ЭПР, магнитометрии и расчётов позволяет связать параметры низкоэнергетической спиновой структуры с релаксационными свойствами комплексов. Вместе с результатами по органическим диадам и радикальным парам это демонстрирует применимость развитых в работе подходов к существенно различающимся физическим режимам взаимодействия парамагнитных центров.

Внутреннее единство диссертации обеспечивается общей задачей установления физических причин формирования и эволюции спиновых состояний и последовательным использованием магнитного резонанса для её решения.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой. На основании выполненных исследований автором развиты положения о механизмах образования и эволюции спиновых состояний в органических диадах, о влиянии релаксации на проявления дипольного взаимодействия в радикальных парах и о слабых взаимодействиях в диадах $4f$ -ионов. Работу Суханова А.А. можно квалифицировать как крупное научное достижение в области химической физики молекулярных систем и магниторезонансной

спектроскопии. Автор диссертации Суханов Андрей Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Главный научный сотрудник НИЛ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера Института физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доктор физико-математических наук по специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния, доцент по специальности 1.3.12 — физика магнитных явлений.

Гафуров Марат Ревгерович

«05» октября 2026 г.

Подпись  Гафурова заверяю:

Адрес организации: 420008, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. Кремлевская, д. 18, корп. 1

Телефон: +7 (843) 292-64-80

Электронная почта: marat.gafurov@kpfu.ru