

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
химической кинетики и горения им. В.В.

Воеводского Сибирского отделения Российской
академии наук, д.х.н



/А.А. Онищук

«16» октября 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **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

Диссертационная работа А.А. Суханова выполнена в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского — обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Работа посвящена экспериментальному исследованию закономерностей формирования и эволюции спиновых состояний в молекулярных диадах различной природы: органических донорно-акцепторных системах, спин-коррелированных радикальных парах фотосистемы 1 и гетерометаллических комплексах на основе ионов Dy^{3+} .

Современное развитие молекулярной спинтроники, органической оптоэлектроники, систем искусственного фотосинтеза и квантовых информационных технологий требует детального понимания механизмов управления спиновыми состояниями на уровне отдельных молекул. В настоящее время активно развиваются исследования донорно-акцепторных диад, где фотоиндуцированный перенос заряда определяет их оптические и электронные

свойства. Для установления количественных параметров спиновых взаимодействий и контроля над ними необходимо использовать спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Комплексный подход, объединяющий направленный синтез гибридных диад с их высокоточным ЭПР-анализом, представляет собой своевременный и необходимый этап на пути создания молекулярных платформ с заданными магнитными и электронными свойствами. В этой связи диссертационная работа А.А. Суханова, направленная на установление закономерностей формирования спиновых свойств диад, содержащих органические хромофоры или парамагнитные $4f$ -ионы, представляется весьма **актуальной**.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Впервые экспериментально зафиксировано одновременное формирование трёх фотовозбуждённых триплетных состояний в компактных донорно-акцепторных диадах BODIPY–антрацен: одно локализовано на акцепторе (антрацен), второе — на доноре (BODIPY), а третье представляет собой делокализованное состояние с переносом заряда. Доказано, что их формирование происходит за счёт механизма интеркомбинационной конверсии, индуцированной рекомбинацией заряда, а не механизму «деления синглета».

2. Впервые для ортогональных димеров BODIPY установлено, что при фотовозбуждении формируются два сосуществующих триплетных состояния, локализованных на мономерных звеньях. Получены данные, опровергающие гипотезу о доминировании механизма деления синглета в таких системах.

3. Впервые для донорно-акцепторных диад фенотиазин–нафталимид экспериментально подтверждено наличие двух близких по энергии триплетных состояний — локализованного и с разделёнными зарядами. Установлено, что энергетическая близость этих уровней обеспечивает эффективную обратную интеркомбинационную конверсию, приводящую к наблюдаемой термически активированной задержанной флуоресценции.

4. Для нативной фотосистемы 1 (ФС 1) показано, что температурно-индуцированное уменьшение частоты модуляции сигнала ESEEM обусловлено не тепловым расширением реакционного центра, а случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия вследствие ускоренной спин-решёточной релаксации электрона на восстановленном акцепторе-хиноне A_1^- . В модифицированных

комплексах ФС 1 (F_x-core и A₁-core) выявлены особенности, указывающие на изменение симметрии переноса электрона.

5. Впервые с помощью спектроскопии ЭПР установлено и оценено малое (≈ 1 см⁻¹) спин-спиновое взаимодействие между ионами Dy³⁺ в составе диад. Проведена изоструктурная замена парамагнитных мостиковых ионов Fe³⁺ на диамагнитные ионы Al³⁺ в гетерометаллических кластерах Dy₂M₂, которая инициирует формирование обменного взаимодействия между ионами Dy³⁺. Показано, что возникающее диполь-дипольное и обменное взаимодействие между 4f-ионами приводит к эффективной квантовой релаксации намагниченности.

Достоверность представленных в работе выводов и результатов обеспечена комплексным подходом выполненных исследований, заключающимся в численном анализе экспериментальных данных с применением апробированных теоретических моделей, а также достигнутой воспроизводимостью данных. Признание и значимость основных выводов работы международным научным сообществом подтверждаются публикацией результатов исследований в ведущих рецензируемых профильных журналах (25 статей, рекомендованных ВАК), а также представлением устных докладов на международных конференциях.

Диссертация состоит из списка сокращений и обозначений, введения, пяти глав, формулировки основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 183 страницах, содержит 95 рисунков, 23 таблицы и библиографию из 189 наименований.

Во введении отражена актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, приведена информация о публикациях и личном вкладе автора, указаны объём и структура диссертации.

В первых двух главах изложены теоретические основы стационарной, время-разрешённой (ВР) и импульсной ЭПР-спектроскопии парамагнитных систем и обобщены результаты применения методов ЭПР для исследования фотоиндуцированных метастабильных и радикальных состояний. Рассмотрены базовые спиновые взаимодействия: электронное и ядерное зеемановские, сверхтонкое, а также расщепление в нулевом магнитном поле для

многоэлектронных систем; особое внимание уделено динамическим методам — регистрации короткоживущих интермедиатов с помощью ВР ЭПР, и исследованию спиновой релаксации методами импульсного ЭПР. Подробно рассмотрены механизмы формирования и поляризации электронных спинов фотовозбуждённых триплетных состояний и особенности их спектральной формы. Основная часть посвящена процессам разделения и рекомбинации зарядов в донорно-акцепторных системах, свойствам спин-коррелированных радикальных пар и явлению интеркомбинационной конверсии, индуцированной рекомбинацией заряда (SOCT-ISC).

В третьей главе представлены результаты исследования механизма поляризации электронных спинов триплетного состояния методом ВР ЭПР для ряда компактных донорно-акцепторных диад, в которых изменяется взаимная ориентация между донором и акцептором. Для диад BDP-An обнаружены особенности формирования спиновых состояний при фотовозбуждении. В спектрах ВР ЭПР диад BDP-AN-1 и BDP-AN-2 наблюдалась картина ПЭС EEEAAA, тогда как для BDP-AN-3 и BDP-AN-4 — AEAEAE. Детальное исследование показало, что в спектрах ВР ЭПР для BDP-AN-2 присутствуют три триплетных состояния: ^3BDP , ^3An и $^3\text{P3}$. Два дополнительных триплетных состояния имеют значения $D = 75,0$ и $-40,0$ мТл, а значения E равны $-15,0$ и $8,5$ мТл соответственно. Триплет с большим абсолютным значением D связан с триплетным состоянием, локализованным на антраcene, а с меньшим — с состоянием с разделёнными зарядами. В приближении точечных диполей оценено расстояние между двумя электронами $^3\text{P3}$ -состояния, равное $4,2 \text{ \AA}$. Наблюдение двух триплетных состояний в одной и той же молекуле связано с тем, что BDP и An-фрагменты перпендикулярны друг другу, что обеспечивает перекрытие между двумя π -системами, близкое к нулю. Показано, что возбуждение фрагмента BODIPY приводит к сверхбыстрому разделению зарядов, за которым следует рекомбинация зарядов; триплетные состояния диад BDP-An формируются за счёт механизма SOCT-ISC.

Для ортогональных димеров BODIPY (BB-1 и BB-2) в спектрах ВР ЭПР наблюдались две различные картины ПЭС, которые можно отнести к триплетным состояниям Tz (на h -субъединице) и Tx (на v -субъединице). Моделирование

подтвердило, что спектры ВР ЭПР димеров состоят из двух различных картин ПЭС. Относительные веса триплетных состояний Th и Tv оценены как $P_z(h):P_x(v) = 0,15:0,85$ для ВВ-1 и $0,46:0,54$ для ВВ-2. Показано, что в обеих диадах преобладает заселенность триплетного состояния, локализованного на v -субъединице. Температурные зависимости относительных заселённостей демонстрируют внутримолекулярный перенос энергии между триплетами. Прямых доказательств существования квинтетного состояния не обнаружено, что противоречит недавно предложенному механизму ISC деления ортогональных димеров BODIPY.

Впервые была применена методика магнитофотоселекции (МФС) для исследования диады, построенной из спирородамина и перилена (Rho-Pery-1). Обнаружен значительный эффект МФС для диады. Картина ПЭС резко отличается от картины для 3-Br-Pery. Параметры D и E составили 1620 МГц и 65 МГц соответственно, что близко к ранее опубликованным для триплетных состояний Pery, заселяемых по SOCT-ISC механизму. Показано, что изменение ориентации Pery фрагмента (на 24°) оказывает пренебрежимо малое влияние на распределение триплетного состояния.

Использование метода ВР ЭПР позволило исследовать механизмы ISC в закрученных структурах двух производных периленбисимида (PBI) с антрильными (PBI-1) и карбазольными (PBI-2) фрагментами. Анализ параметров D-тензора позволил сделать вывод, что в переориентированных производных спиновая плотность триплетного состояния преимущественно локализована на фрагменте PBI.

Для диад на основе фенотиазина (PTZ) и нафталимида (NI) подтверждено наличие двух близких по энергии триплетных состояний (^3LE и $^3P3$) и их участие в обратной интеркомбинационной конверсии (rISC). Обнаружена инверсия поляризации электронных спинов (ПЭС) $^3P3$ -состояния при увеличении задержки после лазерного импульса.

Исследованы триплетные состояния методом ВР ЭПР DABNA-1 и DtBuCzB и их аддуктов DtBuCzB/NHC и DABNA-1/NHC, которые представляют собой новый тип эмиттеров TADF на основе MR эффекта. Для DABNA-1 и DtBuCzB наблюдается поляризованный спектр ВР ЭПР с характеристиками EEEAAA.

Обнаружен только один триплет независимо от концентрации этих соединений. При связывании DABNA-1 с DMAP установлено увеличение параметра расщепления в нулевом поле D , что согласуется с уменьшением π -сопряжения при связывании.

В четвёртой главе для нативной фотосистемы 1 в трегалозных матрицах исследовано спин-спиновое взаимодействие между P700 и A_1 . Показано, что «красный» сдвиг частоты при нагревании (150–290 K) вызван ускоренной спин-решёточной релаксацией электрона на A_1^- (связана с железо-серными кластерами), а не тепловым расширением. Впервые изучены комплексы Fx-core и A_1 -core: у Fx-core частота модуляции не зависит от температуры, расстояние — 24,95 Å (ветвь B); у A_1 -core есть температурная зависимость — её объясняют обменом электрона между A- и B-ветвями либо статическим распределением. В модифицированных комплексах расстояние меньше, чем в нативных, — это может указывать на переключение переноса электрона с A- на B-ветвь.

В пятой главе представлены результаты исследования диад, построенных из ионов Dy^{3+} . Данные комплексы представляют интерес в качестве базовых структурных единиц для разработки новых мономолекулярных магнитов (МММ). Комплексы Fe_2Dy_2 и Al_2Dy_2 изучены методами ЭПР (в X-, Q- и W-диапазонах) в сочетании с *ab initio* расчётами. В Fe_2Dy_2 выявлено слабое спин-спиновое взаимодействие между ионами Dy^{3+} . При замене Fe^{3+} на Al^{3+} характер взаимодействия меняется: при этом диполь-дипольный вклад оказывается примерно на порядок меньше обменного. Сформировавшееся взаимодействие обеспечивает эффективную квантовую релаксацию намагниченности — в результате системы не демонстрируют свойства МММ во всём исследованном температурном диапазоне.

В целом работа производит довольно благоприятное впечатление. В качестве некоторых замечаний можно отметить следующее:

1. В тексте диссертации следовало подробнее описать, как проводились измерения – какие ЭПР-спектрометры использовались, каковы были их рабочие параметры, какие резонаторы применялись, как проводилось охлаждение образцов.

2. При моделировании экспериментальных зависимостей полное соответствие расчета и эксперимента наблюдается не всегда (см. например, рис. 90 и 91). В тексте диссертации, однако, нет обсуждения возможных причин этих различий.
3. Хорошо было бы вкратце описать, как были получены изучаемые химические соединения.
4. Для удобства читателя в тексте диссертации следовало пояснить смысл ряда появляющихся специфическим терминов – таких, например, как «синглетное деление», – с тем, чтобы не было необходимости каждый раз обращаться к цитируемым источникам.

Указанные замечания имеют в основном стилистический характер и не снижают общей высокой оценки работы.

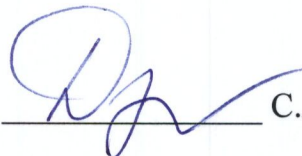
Диссертационная работа А.А. Суханова является завершённым, самостоятельно выполненным научным исследованием, обладающим внутренним единством, новизной и практической значимостью. Полученные результаты можно квалифицировать как создание нового научного направления — изучение спиновой динамики молекулярных диад на основе комплексного применения методов стационарной, время-разрешённой и импульсной ЭПР-спектроскопии.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении учёных степеней», утверждённых постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года.

В целом работу Суханова А.А. можно квалифицировать как значимое научное достижение. Автор диссертации Суханов Андрей Анатольевич заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании Объединенного физико-химического семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук 15 октября 2026 г., протокол № 2084.

Заведующий лабораторией химии и физики свободных радикалов, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук доктор физико-математических наук, профессор


С.А. Дзюба

Подпись С.А. Дзюба заверяю:

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН

К.ф.-м.н.



А.П. Пыряева

Адрес: 630090, Новосибирск, Институтская ул., 3

тел.: +7 (383) 330-91-50

e-mail: admin@kinetics.nsc.ru