

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Курганского Ивана Викторовича

«Исследование фотовозбуждённых триплетных состояний фотосенсибилизаторов на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена методом ЭПР с временным разрешением»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа, выполненная Иваном Викторовичем Курганским, представляет собой экспериментальное исследование в области химической физики и направлена на развитие фундаментальных основ создания новых функциональных материалов с фотоактивными молекулами, в частности, возбужденные в триплетное состояние молекулы, что важно для фотодинамической терапии рака, органической электроники, спинтроники, оптоэлектроники и квантовой информатики. Процессы переноса и разделения заряда, рекомбинация зарядов, интеркомбинационные переходы и спиновая динамика интенсивно изучаются, так как они определяют основные фотоиндуцированные процессы в таких материалах и возможности создания новых материалов для применения в указанных областях. Метод электронного парамагнитного резонанса с разрешением по времени (временноразрешенный, ВРЭПР) широко используется для решения этих проблем, так как позволяет получить информацию как о локализованных триплетных состояниях, о степени делокализации, о поляризации электронных спинов триплета, о эволюции заселенности триплетных состояний, так и о состояниях с переносом заряда, в том числе при образовании радикальных пар. Именно этот метод использован Курганским И.В. для исследования фотовозбужденных триплетов новых фотоактивных молекул, в тоже время при обсуждении результатов, полученных ВРЭПР-спектроскопией, Курганский использует данные других методов, что позволяет сделать наиболее надежные выводы.

Диссертационная работа Курганского И.В. посвящена экспериментальным исследованиям компактных донорно-акцепторных диад. Следует отметить, что в диссертации представлен не просто большой экспериментальный материал, а результаты экспериментальных исследований по всем основным проблемам, связанным со свойствами фотоиндуцированных состояний в донорно-акцепторных диадах, решение которых должно способствовать более широкому применению соединений на основе донорно-акцепторных диад. Речь идет прежде всего о повышении квантового выхода триплетных состояний, что напрямую связано с механизмами формирования триплетных состояний и состояний с переносом заряда. Важным является время жизни триплетного возбужденного состояния. Несколько рядов донорно-акцепторных диад экспериментально исследованы для

выявления закономерностей формирования и эволюции фотовозбужденных триплетных состояний в зависимости от состава, структуры диад, что важно для создания новых функциональных материалов. В этом заключается **актуальность и практическая значимость** работы. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, результаты эксперимента проанализированы с учетом структуры диад, данных оптической времязрешенной спектроскопии и квантово-химических расчетов.

К наиболее важным научным результатам можно отнести:

1. При изучении фотофизических процессов родственных донорно-акцепторных соединений установлена конкуренция разных механизмов формирования триплетных состояний. На основании одновременного наблюдения двух и даже 3х триплетных спектров в ряду донорно-акцепторных диад семейства нафталимид-антрацен установлена конкуренция интеркомбинационного перехода за счет спин-орбитального взаимодействия на отдельном фрагменте и спин-орбитального взаимодействия при процессе переноса заряда с одного фрагмента на другой. Для диад семейства периленбисимид (BPI)-BODIPY показано, что интеркомбинационной конверсия реализуется по двум каналам: интеркомбинационной конверсии, вызванной спин-орбитальным взаимодействием при переносе заряда между хромофорами диады (СОПЗ-ИКК) и по радикально-парному механизму. Продемонстрирована влияние двугранного угла между плоскостями донора и акцептора на реализацию того или иного механизма.
2. При исследовании фотоиндуцированной спиновой динамики в донорно-акцепторной диаде нафталимид-феноксазин (NI-PXZ), проявляющей эффект термически активированной замедленной флуоресценции, обнаружены особенности спектров ВР ЭПР-спектроскопии, анализ которых позволил Курганскому И.В. сделать заключение о реализации химического обмена между двумя триплетными состояниями диады; одно состояние соответствует триплету локализованному на фрагменте NI (нафталимид), второе- триплетное состояние с переносом заряда. Это заключение может играть важную роль для понимания эффекта ТАЗФ, так и для разработки органических светодиодов на основе этого эффекта.
3. При исследовании долгоживущих состояний с разделенными зарядами в семействе родамин-нафталиндиимид диад показано, что заселение состояний с разделением заряда происходит как из синглетного, так и из триплетного состояний, локализованных на молекуле нафталиндиимида. Это важное наблюдение для

создания новых донорно-акцепторных диад с рекордными долгоживущими состояниями с разделенными зарядами.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего в себя 173 наименований. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 16 таблиц. В каждой главе есть раздел, где представлены результаты дополнительных методов, которые используются при обсуждении фотофизических свойств изученных систем. Кроме общего заключения в конце каждого раздела также есть заключение, где сформулированы основные результаты данного раздела.

Во **введении** автор формулирует актуальность, степень разработанности и цель диссертационной работы, а также перечисляет конкретные задачи, которые были решены в данной работе с указанием их новизны и практической значимости. Представлены публикации по теме диссертации.

Первая глава является литературным обзором, состоит из пяти частей и касается в основном теоретической стороны проблемы. В этой главе представлены основы ЭПР-спектроскопии фотовозбужденных состояний, механизмы интеркомбинационной конверсии и их проявления в спектрах ВР ЭПР, а также ряд других вопросов, необходимых для понимания результатов ВР ЭПР-спектроскопии. Особое внимание уделено правилам заселения подуровней триплетов и возможности получения информации о механизмах интеркомбинационной конверсии из данных ВРЭПР.

Вторая глава посвящена особенностям эксперимента. Дано описание установки, интерпретации ВРЭПР спектров, детали квантово-химических расчетов, выполненных автором.

Третья глава самая большая, в ней представлены результаты исследования механизмов интеркомбинационной конверсии в новых донорно-акцепторных диадах без тяжелых атомов методом ВР ЭПР-спектроскопии. Это важно для управления эффективностью образования фотовозбужденного триплета, для понимания, как модифицировать систему для увеличения квантового выхода триплета. Чтобы определить механизмы интеркомбинационной конверсии, для изучения зависимости интеркомбинационной конверсии от молекулярной структуры Д-А диад изучены молекулы с разной геометрией взаимного расположения и различными комбинациями π -систем, для которых ожидается реализация спин-орбитальной интеркомбинационной конверсии при переносе заряда. Представлены исследования трех семейств донорно-акцепторных диад: в первой группе донором является антрацен, акцептором- нафталимид, во второй группе нафталимид

заменяется на периленбисимид, в третьей антрацен заменен на более слабый донор BODIPY. Анализ основан на сопоставлении наблюдаемой поляризации ВРЭПР спектров и ожидаемой селективности спиновой заселенности за счет разных механизмов интеркомбинационной конверсии, хотя полное отличие ожидается только для радикально-парного механизма. Чтобы обосновать тот или иной выбор диссертант использует результаты дополнительных методов, полученные коллегами по исследованию.

В первой группе соединений, в которых донор и акцептор связаны непосредственно, наблюдается спектр триплета, локализованного на молекуле антрацена. Форма спектра, обусловленная поляризацией спинов электронов триплета, отличается от наблюдаемой для фотовозбужденного триплетного состояния молекулы антрацена, что позволило диссертанту сделать вывод о реализации в этих диадах интеркомбинационной конверсии, индуцированной спин-орбитальной связью в процессе переноса заряда. Спектры других диад, в которых расстояние между донором и акцептором увеличены, расшифрованы как суммы двух и даже трех триплетных спектров. Два спектра соответствуют локализации триплета на антрацене и нафталимиде, селективная заселенность уровней связана со спин-орбитальной связью на отдельной молекуле. Однако для описания экспериментального спектра Ap-MPh-NI Курганскому потребовалось добавить вклад еще от одного триплета, предположив, что в этом случае триплет делокализован и реализуется интеркомбинационная конверсия, индуцированная спин-орбитальной связью в процессе переноса заряда (СОПЗ-ИКК). Сделано предположение, что эффективность СОПЗ-ИКК связана с углом между плоскостью фенильного кольца и плоскостью молекулы нафталимида.

Во второй группе диад PBI-Ap варьировалась не только геометрия связи донора с акцептором, но и количество присоединенных доноров. Для второго семейства интересным наблюдением является эволюция спектров во времени.

Эволюция спектров во времени наблюдается и для третьей группы диад, периленбисимид-Bodipy (PBI-BDP). Для этой группы семейства отмечена также асимметрия сигнала, которая описана за счет вклада от радикально-парного механизма поляризации. Для этого семейства диад показано, что интеркомбинационной конверсия реализуется по двум каналам: интеркомбинационной конверсии, вызванной спин-орбитальным взаимодействием при переносе заряда между хромофорами диады (СОПЗ-ИКК) и по радикально-парному механизму

Четвертая глава посвящена исследованию нескольких соединений с нафталимидом, особой интерес из которых представляет донорно-акцепторная диада нафталимид-феноксазин (NI-PXZ), которая в гексане демонстрирует эффект термически

активированной замедленной флуоресценции. Изучение фотофизических процессов в таких соединениях направлено на создание OLED-материалов, основанных на эффекте термически-активированной замедленной флуоресценции. Представлены результаты исследования методом ВРЭПР-спектроскопии диады нафталимид-феноксазин (NI-PXZ) в замороженном растворе смеси толуол: 2-Ме-ТГФ (в этом растворителе эффект не наблюдается) и изменения спектра во времени. Из анализа необычной формы ВР ЭПР спектра и еще более необычной эволюции спектра, а также опираясь на результаты дополнительных исследований, выдвинуто предположение, что данный спектр является следствием химического обмена между локализованным триплетным состоянием на NI и состоянием с переносом заряда.

Пятая глава посвящена обсуждению долгоживущих состояний с разделенными зарядами. Долгоживущие состояния с разделенными зарядами играют важную роль в фотокатализе, фотовольтаике. В этой главе рассмотрено семейство диад родамин-нафталиндиимид (Rho-NDI) с целью изучения особенностей спиновой динамики долгоживущего СПЗ в диадах со спиновым контролем рекомбинации заряда. В частности, рассмотрено влияние изменения расстояния между донором и акцептором и, как следствие, величины взаимодействия между спинами на спиновую динамику. Времена жизни состояний с разделенными зарядами этих диад были изучены методом лазерного импульсного флэш-фотолиза и оказались сопоставимы с рекордными временами, известными в наше время. Для всех изученных диад наблюдались спектры ЭПР двух типов, один тип спектров отнесен к триплетному состоянию, локализованному на NDI, второй, узкий сигнал, отнесен к радикальной паре (РП). Оба типа спектров сопоставлены с модельными спектрами. Для второго типа спектров изучена зависимость фазы от времени наблюдения. Из анализа ВР спектров на основе модельных спектров сделан вывод о слабом обменном взаимодействии и триплетном прекурсоре РП. Сделано предположение, что заселение состояния с переносом заряда происходит двумя путями: с локализованного синглетного состояния и с локализованного триплетного состояния (NDI).

В шестой главе представлено исследование влияния понижения симметрии молекулы на эффективность поляризации спинов электронов при спин-орбитальной интеркомбинационной конверсии на примере молекулы с гелиценовой структурой на основе BODIPY (hely-BDP), близкой по структуре к изученной ранее, чтобы проследить как небольшое изменение структуры влияют на эффективность формирования триплета. Показано, что в изученной молекуле hely-BDP делокализация спиновой плотности триплетного состояния на расширенную π -систему приводит к увеличению эффективности

интеркомбинационной конверсии по сравнению с немодифицированной молекулой BDP вследствие понижения симметрии π -системы.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

Однако, по данной диссертации имеются замечания:

1. В конце практически каждой главы, автор формулирует, что надо еще сделать для более детального исследования данных диад. Это прекрасно, что автор видит перспективы исследования, но в отдельных примерах складывается впечатление некоторой незавершенности данного исследования, хотя это можно было избежать. Например, остается непонятным, что остановило автора провести исследования, например, в растворителях разной полярности (стр.76), или в жидких кристаллах (стр.77). При отсутствии программы для моделирования спектров ВР ЭПР с учетом анизотропии релаксации и разных скоростей гибели подуровней триплета (стр. 90) можно было оценить эти параметры из анализа временного профиля сигналов PBI-2-An и PBI-Bis-2-An диад как это было сделано в публикации (M.Terazima, S. Yamauchi, N. Hirota, Chem.Phys.Letters **120**, 321-326 (1985)), где впервые была описана инверсия поляризации спектров ВР ЭПР фотовозбужденного триплета.
2. В таблице 5 представлены параметры тонкой структуры ВРЭПР спектров периленбисимид-антрацен (PBI-An) диад на ближних и дальних временах после фотовозбуждения, которые различаются. Изменения параметров тонкой структуры триплетов при инверсии поляризации спектров на дальних временах не комментируются. Тоже можно сказать и про временную зависимость параметров спектров BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2 (Таблица 8). Вероятно наблюдаемые изменения находятся в пределах точности измерения параметров D, но точность нигде не указана.
3. Утверждение, что «химический обмен в спектрах ВР ЭПР – маркер того, что в соединении возможно наблюдение последней (Термически активированной задержанной флуоресценции) при дальнейшей модификации соединения», нельзя считать полностью обоснованным. Наблюдение, конечно, интересное, но основано на данных для одного соединения. Есть публикации, где для диад, проявляющих свойства термически активированной задержанной флуоресценции, наблюдаются одновременно спектры от $^3\Pi_3$ и $^3\text{ЛВ}$ (например, Electron spin resonance resolves intermediate triplet states in delayed fluorescence. *Nature Communications* volume 12, Article number: 4532 (2021) без признаков химического обмена между ними.

Возникает вопрос, отсутствие или наличие химического обмена является маркером того, что в соединении возможно наблюдение ТАЗФ. Кроме того, есть замечание к описанию результатов ВРЭПР, на основании которого сделан вывод о химическом обмене. Вывод о химическом обмене был бы более убедительным, если автор смоделировал временную эволюцию спектра.

4. Глава 2, посвященная литературному обзору, содержит много формул, на большинство из которых нет ссылок в основном тексте диссертации. Например, в пятом разделе главы представлены основные уравнения для описания магнетофотоселективности (влияния анизотропии фотовозбуждения на форму спектров ВРЭПР), хотя такие эксперименты не проводились в данной работе.
5. Неоправданно много повторов относительно вклада соавторов в данную работу. Так на некоторых страницах фамилия проф. Жао упоминается по 4 раза. Это же можно сказать и относительно, результатов, полученных другими авторами. Можно было во введении один раз описать, результаты каких методов использовались для анализа триплетных состояний и кем эти результаты получены.

Замечания к диссертационной работе не имеют принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы. Автореферат отражает основные результаты диссертации.

Считаю, что диссертационная работа «Исследование фотовозбуждённых триплетных состояний фотосенсибилизаторов на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена методом ЭПР с временным разрешением», соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, **Курганский Иван Викторович**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Воронкова Виолета Константиновна
Доктор физико-математических наук
специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений
ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией Спиновой физики и спиновой химии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения

науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»» (КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН)
420029, Россия, г. Казань, ул. Сибирский тракт 10/7
Тел. 8(843) 2720503
Электронная почта: vor18@yandex.ru
08.10.2024

Я, Воронкова Виолета Константиновна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Воронковой В.К. заверяю

Ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН



С.А. Зиганшина