

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Лукиной Екатерины Александровны
«Светоиндуцированное разделение зарядов
в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов
по данным импульсной ЭПР спектроскопии»

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 Екатерины Александровны Лукиной является фундаментальным экспериментальным исследованием в области химической физики. В работе проведено изучение состояний систем с разделением зарядов, возникающих при воздействии света на композитные смеси органических компонентов, полупроводящих полимеров и химически модифицированных фуллеренов, используемых в прототипах органических фотоэлементов.

Поиск альтернативных возобновляемых источников энергии является важным трендом современной энергетики. Один из способов решения задачи - преобразование солнечной энергии в электрическую с помощью фотоэлементов на основе кремния широко используется, однако отличается высокой стоимостью и токсичностью производства. Разработка источников электрической энергии на основе композитных органических материалов является одним из важных направлений поиска, потенциально такие фотоэлементы могут обладать низкой стоимостью и высокими потребительскими характеристиками. Для оптимизации функционирования таких систем требуется понимание процессов разделения зарядов под воздействием света в композитном неоднородном материале и дальнейшей миграции зарядов к электродам, с которых производится съём электрического тока. Изучение особенностей начальных стадий процесса разделения зарядов в прототипах органических композитных фотоэлементов обеспечивает **практическую значимость** работы и делает её **актуальной**.

По моему мнению, наиболее **важными и новыми научными результатами**, полученными в диссертации Е. А. Лукиной, являются:

1. Предложен протокол проведения измерений, позволяющий надежно разделять сигналы различных типов от поляронных пар, генерируемых световым импульсом.
2. Для сильно-связанных спин-коррелированных поляронных пар впервые найдена величина обменного взаимодействия между поляронами и дано объяснение эффекта

инверсии сигнала при увеличении времени эволюции системы после их генерации световым импульсом. Инверсия происходит из-за спин-зависимой рекомбинации радикалов при ненулевом начальном заселении всех спиновых подуровней.

3. Доказательство (в кооперации с квантовыми химиками) влияния локальных электрических полей на анизотропию g -тензора в ион-радикальных парах в моделях фотоэлементов. Этот эффект может проявляться в более широком классе неупорядоченных твердых тел, в частности, флуктуации электрических полей могут индуцировать процессы спектральной диффузии из-за модуляции g -тензора, вызванной эффектом Штарка.

4. Доказательство корреляции между низкой эффективностью модельного композита как источника энергии и количества сильно-связанных пар поляронов. Наличие сильно-связанных пар указывает на неэффективность процесса разделения зарядов в композите, что может быть использовано при скрининге компонентов композитов.

Особо следует отметить тот факт, что в работе исправлена одна старая ошибка в теории, которая появилась в статье [Tang, Thurnauer, Norris. *Chem. Phys. Letters*, 219 (1994) 283. DOI 10.1016/0009-2614(94)87059-4], где соответствующие значения энергии квазивырожденных триплетного и синглетного уровней при некоторых значениях параметров меняются местами. В дальнейшем эти формулы многократно переписывались последователями без критического анализа. Формулы (15) диссертации дают корректный вариант частот переходов.

Диссертация имеет общий объём 109 страниц, состоит из введения; 4-х глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, и списка литературы из 150 наименований. Работа содержит 48 рисунков, 3 схемы импульсных последовательностей, использованных при проведении измерений, и 2 таблицы.

Во введении кратко описана ситуация с использованием фотоэлементов для преобразования солнечной энергии в электрическую, обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели диссертации, перечислены задачи, решённые в работе, показаны новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, обоснован выбор экспериментальных методов, сформулированы положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов, приведён список конференций, где прошли апробацию результаты, описан личный вклад соискателя, обосновано соответствие диссертационной работы специальности 1.3.17, перечислены статьи, в которых изложены основные результаты работы.

Первая глава является обзором литературы, состоящим из двух частей. В первой части проанализирована литература, посвящённая общему описанию композитных

органических фотозлементов, их строению, механизмам разделения зарядов и методам исследования состояний с переносом заряда. Во второй части достаточно полно описаны выбранные как главный инструмент исследования методы импульсного ЭПР, которые используются для исследования неравновесных систем, в том числе фотоиндуцированных радикальных пар. Акцент сделан на спектроскопии электрошного спинового эха (ЭСЭ) вне фазы.

Во второй главе исследован процесс фотоиндуцированного разделения зарядов в композите полимера-донора электронов полигексилтиофена (РЗНТ) и акцептора электронов - модифицированного фуллерена C_{60} (РС60ВМ). В отличие от предыдущих исследований, выполненных в основном методом времязрешённого ЭПР, в диссертации использован метод ЭСЭ вне фазы. Анализ поведения такого сигнала после лазерного светового импульса позволил предложить модель структуры состояния с переносом заряда с учётом делокализации положительно заряженного полярона по полимерной молекуле и установить параметры распределения по расстоянию между поляронами в паре.

В третьей главе изучен такой же процесс, но с другим акцептором электронов, модифицированным фуллереном C_{70} (РС70ВМ). Для изучения этой системы в дополнение к ЭСЭ вне фазы был использован метод нутационной спектроскопии, которая позволяет надёжно устанавливать степень спин-спиновой связи между взаимодействующими парамагнитными центрами. Изучена эволюция распределения по расстояниям между поляронами после светового импульса, показано, что среднее расстояние увеличивается, доля малых расстояний падает, что свидетельствует о дрейфе зарядов от места генерации первичного экситона световым квантом и рекомбинации пар поляронов с малыми расстояниями.

Четвёртая глава посвящена изучению спиновой динамики процесса разделения зарядов методом ЭСЭ Q-диапазона в нескольких композитах различных полупроводящих полимеров и РС60ВМ в качестве акцептора электрона.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Диссертационная работа оформлена аккуратно, данные представлены в логической последовательности и хорошо проиллюстрированы. В конце каждой главы кратко сформулированы достигнутые в ней результаты, что облегчает знакомство с диссертацией. Разработанные автором методы исследования и обработки результатов позволили получить новые данные об органических фотовольтаических системах, что подчеркивает методическую ценность работы.

По работе имеется ряд замечаний и вопросов.

1. Во многих местах в тексте работы используется термин «тесно-связанные пары» как противоположность слабо-связанным парам. Более корректным термином в радиоспектроскопии будет «сильно-связанные пары» (по-английски weak coupling, strong coupling).
2. В уравнении (2) на стр. 26 в слагаемом, описывающим дипольное взаимодействие, есть опечатка, оператор S_z должен быть возведён в квадрат.
3. Каждая из содержательных глав (2-4) имеет подраздел «Приготовление образцов» с практически совпадающими описаниями соответствующих процедур. Было бы правильнее экспериментальную часть выделить в отдельную главу после литературного обзора, чтобы не дублировать информацию. Во всех трёх разделах упомянут «обжиг» образца, более корректно эту процедуру назвать «отжиг»; вместо «энергии лазерного импульса» используется «интенсивность света, достигающего образца», величина выражена в единицах энергии.
4. На стр. 33, рис.13, и в заключении к главе 2, стр. 38, кинетика сигнала спинового эха в фазе в зависимости от времени задержки после светового импульса описана с помощью сумма двух экспонент. Измерения проведены в точке с максимумом эмиссионного сигнала. Автор предполагает, что одна экспонента определяется спин-решёточной релаксацией, а вторая – гибелью состояния с переносом заряда. Мне представляется более обоснованным использовать для интерпретации подобных данных подход, развиваемый проф. Малкольмом Левиттом (Malcolm Levitt, Великобритания, см. [A master equation for spin systems far from equilibrium, DOI: 10.1016/j.jmr.2019.106645] и более поздние работы) для описания спиновой динамики систем, далёких от термодинамического равновесия, где возможно существование долгоживущих спиновых состояний, а традиционный подход Редфильда для описания релаксационных процессов является непригодным. Полученный в работе результат можно рассматривать как постановку задачи для дальнейшего исследования.
5. На стр. 34 и 43 использован термин «сплывание фазы», более правильно «дрейф фазы».
6. На рис.17 представлена модель состояния с переносом заряда. Описание модели недостаточно подробное. **Вопрос:** совпадает ли в модели направление вектора \mathbf{r}

- с направлением главной оси тензора дипольного взаимодействия Z ?
Учитывается ли взаимная ориентация g -тензоров поляронов и тензора дипольного взаимодействия или ориентации считаются некоррелированными?
7. В разделе 3.2 в нескольких местах после формулы (9) (стр. 40) в определении зеемановских частот опущен знаменатель с постоянной Планка.
 8. В формулах (13) и (7) используются разные обозначения для параметров дипольного взаимодействия.
 9. Глава 4, стр.62. Формула (17) названа эмпирической, правильнее было бы её назвать феноменологической. В следующем абзаце опечатка, сказано, что нули равны населённости уровней 1 и 2, тогда как должно быть 1 и 4.
 10. Глава 4, стр. 75, в последнем предложении в подписи к рис. 37 часть фразы искажена.
 11. Стр. 79, таблица 2. **Вопрос:** В каком виде в расчётах спектров вводилось распределение по главным значениям g -тензора (g -strain)?
 12. В списке литературы ссылки 91, 94 и 132 содержат опечатки.

Приведенные замечания не имеют принципиального характера, не затрагивают выводов диссертации и не снижают общую высокую оценку работы.

Тема работы соответствует её содержанию, достоверность результатов и обоснованность выводов не вызывают сомнений. Автореферат и опубликованные статьи достаточно полно отражают содержание диссертации. Материалы диссертации опубликованы в 4-х статьях в журналах, входящих в список ВАК (две из них относятся к квартилю Q1 Web of Science), и прошли апробацию на 13 российских и международных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа *«Светоиндуцированное разделение зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов по данным импульсной ЭПР спектроскопии»* соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отчасти 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, Лукина Екатерина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Марьясов Александр Георгиевич
кандидат физико-математических наук
специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества
старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
Российская Федерация, 630090. г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9
Тел. 8(923) 137 73 68,
Электронная почта: maryasov@nioch.nsc.ru

Я, Марьясов Александр Георгиевич, даю согласие на включение и дальнейшую обработку своих персональных данных при подготовке документов аттестационного дела соискателя ученой степени

26.10.2022



Подпись Марьясова А.Г. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

к.х.н.

26.10.2022



Р.А. Бредихин