

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 16.11.2022, № 28

О присуждении Лукиной Екатерине Александровне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Светоиндуцированное разделение зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов по данным импульсной ЭПР спектроскопии»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 10 июня 2022 г., протокол № 14, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискательница, *Лукина Екатерина Александровна*, 1992 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности инженера ИХКГ СО РАН. В 2020 году соискательница окончила аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2015 года Е.А. Лукина работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук **Кулик Леонид Викторович**, ведущий научный сотрудник лаборатории химии и физики свободных радикалов, группы органической фотовольтаики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), г. Новосибирск.

Официальные оппоненты:

1. **Виолета Константиновна Воронкова**, доктор физико-математических наук, ст. научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории спиновой физики и спиновой химии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), г. Казань;

2. **Марьясов Александр Георгиевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), в своём **положительном заключении**, подписанном кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН **Крумкачевой Олесей Анатольевной**, утверждённом директором, доктором физико-математических наук, профессором РАН **Фединым Матвеем Владимировичем** указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке

присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Лукина Е.А., заслуживает присвоения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы:

- отсутствие цифровых значений шкалы расстояний на рисунке 7
- неудачная формулировка о невозможности детектирования методом ЭПР спада свободной индукции
- неточная формулировка значения термина «эффективный g-фактор»
- задан вопрос о причинах проведения измерений при различных температурах 80К и 65К
- замечание о чередовании в тексте терминов спин-коррелированные поляронные пары и спин-коррелированные радикальные пары, об отсутствии расшифровки термина спин-коррелированные поляронные пары (СКПП) при первом использовании
- предложен способ разделить вклады спин-решеточной релаксации и гибели состояния с переносом заряда в спад сигнала электронного спинового эха с увеличением T_{DAF} путем варьирования температуры
- задан вопрос о знаке обменного взаимодействия в спин-гамильтониане
- задан вопрос о разделении вкладов дипольного и обменного взаимодействий при моделировании нутаций
- указано наличие в работе ряда опечаток.

Соискательница имеет 8 научных работ (из них 4 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Результаты, вошедшие в диссертационную работу, были представлены на 13 всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Lukina E.A.**, Popov A.A., Uvarov M.N., Kulik L. V. Out-of-Phase Electron Spin Echo Studies of Light-Induced Charge- Transfer States in P3HT/PCBM Composite // The Journal of Physical Chemistry B – 2015 – Vol. 119 – №43 – P. 13543-13548.
2. **Lukina E.A.**, Popov A.A., Uvarov M.N., Suturina E.A., Reijerse E.J., Kulik L. V. Light-induced charge separation in a P3HT/PC70BM composite as studied by out-of-phase electron spin echo spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics – 2016. – Vol. 18 – № 41 – P.28585–28593.
3. **Lukina E.A.**, Suturina E., Reijerse E., Lubitz W., Kulik L. V. Spin dynamics of light-induced charge separation in composites of semiconducting polymers and PC60BM revealed using Q-band pulse EPR // Physical Chemistry Chemical Physics – 2017 – Vol. 19 – №33 – P.22141–22152.
4. **Lukina E.A.**, Reijerse E., Lubitz W., Kulik L. V. Spin-dependent recombination of the charge-transfer state in photovoltaic polymer/fullerene blends // Molecular Physics – 2019. – Vol. 117 – № 19 – P.2654–2663.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва. Все отзывы положительные, из них один содержит замечания. Отзывы поступили от:

- кандидата химических наук *Казанцева Максима Сергеевича*, заведующего лабораторией органической электроники НИОХ СО РАН,
- кандидата физико-математических наук, доцента *Стася Дмитрия Владимировича*, старшего научного сотрудника лаборатории быстро протекающих процессов ИХКГ СО РАН
- доктора физико-математических наук, профессора *Лукзена Никиты Николаевича*, главного научного сотрудника лаборатории теоретической спиновой химии МТЦ СО РАН

Из отзывов на автореферат два не содержат замечаний (*Казанцев М.С.*, *Лукзен Н.Н.*). Отзыв *Д.В. Стася* содержит ряд вопросов: можно ли сделать вывод, что эффективное образование тесно-связанных поляронных пар препятствует

разделению зарядов и их выводу из фотоактивной среды; является ли это внутренним свойством композита или зависит от деталей изготовления устройства, используемых материалов электродов, транспортные слои для заряда и т.д.; пожелание – привести в автореферате описание эксперимента.

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Воронкова В.К.:

- Указан не совсем корректный анализ результатов измерения электронного спинового эха вне фазы для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ, рекомендовано выполнить анализ, аналогичный предложенному в Главе 3 диссертационной работы для композита РЗНТ/РС₇₀ВМ
- Указана неточная формулировка названия эффекта «вклад радикальных пар с неравновесной поляризацией» и «А/Э поляризованных поляронных пар»
- Задан вопрос о точности определения параметров распределения по расстояниям
- предложен более корректный термин «спин-коррелированные поляронные пары с ненулевым обменным взаимодействием» вместо термина «тесно связанные пары», использованного в диссертации;
- указано непоследовательное использование терминов радикал, спин-коррелированные радикальные пары и полярон, спин-коррелированные поляронные пары.
- Указывается ряд замечаний технического характера.

Марьясов А.Г.:

- предложен более корректный термин «сильно-связанные пары» вместо термина «тесно связанные пары», использованного в диссертации;
- предложено вынести процедуру приготовления образца в отдельную главу, чтобы избежать повторений;

- предложена более корректная модель описания спада сигнала спинового эха в зависимости от задержки после светового импульса, как направление для дальнейшей работы;
- указана неполнота описания модели состояния с переносом заряда
- задан вопрос об учете распределения по главным значениям g -тензора в расчетных спектрах
- Сделан ряд замечаний технического и стилистического характера

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Лукиной Е.А. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Лукина Е.А. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области импульсного электронного парамагнитного резонанса, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискательницы и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискательницей исследований:

- впервые был *измерен* сигнал электронного спинового эха вне фазы от состояния с переносом заряда в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, что доказывает, что данное состояние с переносом заряда является спин-коррелированной радикальной парой.

- *определено* распределение по расстояниям между поляронами в состоянии с переносом заряда, а также динамика его изменения с течением времени.

- в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов впервые были *обнаружены* тесно-связанные спин-коррелированные поляронные пары с ненулевым обменным взаимодействием, а также выделены вклады в светоиндуцированный сигнал ЭПР абсорбционно и эмиссионно поляризованных поляронных пар с пренебрежимо малым магнитным взаимодействием и изменения спиновой поляризации долгоживущих поляронов, вызванного вспышкой лазера.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что исправлена неточность в формуле для определения энергий разрешенных ЭПР переходов в спин-коррелированной радикальной или поляронной паре – добавлена функция *sign*, которая обеспечивает корректное определение частот переходов, в то время как без данной функции энергии переходов с квазивырожденных средних уровней на триплетные уровни при определенных значениях параметров меняются местами; показан при помощи теоретического расчета вклад неравновесно-поляризованных поляронов в сигнал электронного спинового эха вне фазы, а также его антисимметричность по магнитному полю.

Значение полученных соискательницей результатов исследования для практики заключается в подтверждении применимости метода электронного спинового эха вне фазы к исследованию спин-коррелированных поляронных пар в донорно-акцепторных композитах, используемых в органической фотовольтаике, предложены способы разделения различных компонентов светоиндуцированного сигнала.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных экспериментальных методов электронного спинового эха и тщательном анализе ошибок измерений. Результаты работы прошли процедуру рецензирования перед опубликованием в научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и

международных конференциях с известными специалистами, работающими в области электронного парамагнитного резонанса и электронного спинового эха.

Личный вклад соискательницы состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, приготовлении образцов, проведении измерений методами электронного спинового эха в фазе и вне фазы, теоретическом расчете вклада неравновесно поляризованных поляронов в сигнал электронного спинового эха вне фазы, моделировании ряда результатов экспериментов (кроме моделирования зависимостей электронного спинового эха вне фазы от задержки между СВЧ импульсами и квантово-химических расчетов). Соискательница принимала непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработке плана исследований, анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества», а именно, следующим пунктам паспорта специальности «спиновая динамика элементарных процессов» (п. 1) и «переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения» (п. 2). Соискательница Лукина Е.А. успешно ответила на все задаваемые ей вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискательница дала четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласилась со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании *16 ноября 2022 г.* диссертационный совет постановил: за решение научной задачи определения структуры и свойств состояния с

переносом заряда в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов присудить *Лукиной Екатерине Александровне* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человека, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 22, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент



Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук



Поздняков Иван Павлович

17.11.2022 г.