ОТЗЫВ

научного руководителя д.ф.-м.н. Кучеренко Михаила Геннадьевича

о научной деятельности соискателя ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 1.3.6 «Оптика»

Пенькова С.А.

В 2006 году Пеньков Сергей Александрович поступил в Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования Оренбургский государственный университет и в 2011 году успешно его окончил по специальности «Радиофизика и электроника». В 2015 году поступил в аспирантуру по специальности 1.3.6 «Оптика» в Центр лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, где прошел обязательную программу обучения в аспирантуре и успешно сдал экзамены по философии, специальности и иностранному языку.

За время работы соискатель проявил себя как целеустремленный и трудолюбивый сотрудник. Специализацией Пенькова С.А. являются магниточувствительные люминесцентные процессы. За время своей научной работы он освоил такие методы как стационарную и времяразрешенную абсорбционную и люминесцентную оптические спектроскопии. Результаты, полученные соискателем, интерпретировались с привлечением самостоятельно освоенной методики измерения спектров магниточувствительной люминесценции.

Структура диссертации с краткой характеристикой ее глав.

Диссертация состоит из введения, 5-и глав, заключения и списка использованной литературы.

В **Главе 1** сделан обзор спин-селективных фотопроцессов с участием возбужденных триплетных состояний молекул. Основное внимание уделено реакциям триплет-триплетной аннигиляции локализованных на молекулах электронных возбуждений и экситонов. Кроме того, рассмотрено триплет-дублетное тушение триплетных молекул и экситонов, а также тушение возбужденных триплетных состояний молекулами O_2.

Глава 2 посвящена методике и технике эксперимента. Дан обзор экспериментальных установок и методов, примененных при исследованиях. Дается

описание спектрально-люминесцентных свойств молекул веществ, использованных в ходе работы. Приводятся схемы оптических экспериментальных установок, адаптированных под магнитные измерения.

В **Главе 3** методом магнитозависящей фотолюминесценции, исследованы тонкие пленки полифениленвинилена MEH-PPV при изменяющемся парциальном давлении кислорода, а также наночастицы MEH-PPV, внедренные в полимерную матрицу ПВБ. При пониженном давлении воздуха обнаружен отрицательный магнитный отклик фотолюминесценции, тогда как при атмосферном давлении магнитный отклик положителен. Для объяснения обнаруженного переключения знака эффекта магнитного поля предложена математическая модель, включающая основные конкурирующие бимолекулярные процессы экситон-инициированных реакций с участием молекулярного кислорода. Результаты расчетов, проведенных на основе этой модели, хорошо согласуются с экспериментальными результатами, что позволяет оценить такие важные кинетические параметры как соотношения времен жизни триплетного экситона MEH-PPV и синглетного кислорода, а также бимолекулярных скоростей реакций TTA и T-O_2 тушения. Предложен механизм формирования отрицательного магнитного эффекта фотолюминесценции в случае наночастиц.

Глава 4 посвящена теоретическому исследованию спин-селективных реакций в наноструктурах при воздействии постоянного магнитного поля и расчетам магнитополевых эффектов (МПЭ). В главе рассматриваются два вида бимолекулярных реакций с участием триплетного состояния, протекающих в ограниченном нанометровом объеме: триплет-триплетная аннигиляция и триплет-дублетное тушение. Для случая триплет-дублетного тушения исследовалась влияние границ и размеров нанообласти на величину МПЭ. Для случая триплет-триплетной аннигиляции выбирался двухъямный вид потенциала внутри нанообласти, позволяющий регулировать частоту межъямных прыжков. Данный подход позволил внести дополнительный фактор, влияющий на величину МПЭ.

В **Главе 5** приведены результаты исследований спин-селективных реакций в наноструктурах в переменных магнитных полях, включая расчеты спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). Построены спектры ОДМР тушения возбужденных триплетных состояний молекул спин-дублетными акцепторами в наноструктурах с двуямным потенциалом. Исследованы особенности детектирования магнитного резонанса реакций триплетных молекул по аннигиляционной замедленной флуоресценции в наноструктурированных средах со сферическими полостями. Сделан

вывод о том, что спектры магнитного резонанса триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений молекул, детектированные по замедленной флуоресценции аннигиляционного типа, отражают характер относительного движения триплетных возбуждений и дают информацию об особенностях случайных блужданий частиц в наноструктурированных средах с различной пространственной организацией. Выявление закономерностей уширения спектральных линий магнитного резонанса позволяет оценить конкретные параметры и характеристики дисперсной структуры, например, такие как размер и форма нанополости или кристаллического включения, характерное расстояние между триплетами в зоне реакции и локальные коэффициенты диффузии квазичастиц или молекул-реагентов.

Целью диссертационной работы Пенькова Сергея Александровича под названием «Магниточувствительные люминесцентные процессы с участием триплетных молекул и экситонов в наноструктурах» являлось установление особенностей отклика спин-селективных фотопроцессов и сопутствующей им люминесценции на воздействие постоянного и переменного магнитного поля в наноячейках коллоидных систем различной структуры и степени дисперсности, а также выявление механизмов спин-селективных бимолекулярных реакций с участием триплетных экситонов и молекул в наностуктурированных средах при воздействии на систему постоянного и переменного магнитных полей.

При этом были сформулированы следующие задачи исследования:

1) Определение особенностей магнитозависимой люминесценции органического полупроводника MEH-PPV в условиях низкого вакуума

2) Изучение магнитного отклика фотолюминесценции наночастиц MEH-PPV при наличии молекул кислорода

3) Исследование особенностей взаимной аннигиляции триплетных электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями в магнитном поле

4) Построение теоретической модели спиновой динамики когерентных триплет-дублетных пар селективно реагирующих молекул во внешнем магнитном поле и расчеты характеристик системы на ее основе

5) Построение и анализ спектров RYDMR тушения возбужденных триплетных состояний молекул спин-дублетными акцепторами в нано-структурах

6) Анализ особенностей детектирования магнитного резонанса реакций триплетных молекул по аннигиляционной замедленной флуоресценции в наноструктурированных средах

Научная новизна.

В работе экспериментально обнаружено изменение знака магнитополевого эффекта фотолюминесценции органического полупроводника MEH-PPV, вызванное изменением концентрации молекулярного кислорода в полимерном образце. На основе специально созданной кинетической модели впервые продемонстрирована возможность обращения знака эффекта поля при характерных значениях параметров модели, соответствующих условиям эксперимента, а также предложена оригинальная математическая модель магниточувствительного процесса аннигиляции в нанопорах, принимающая во внимание особенности блужданий реагентов в малых полостях твердых адсорбентов и установлены существенные различия в откликах системы на внешнее полевое воздействие в зависимости от геометрических ограничений режима миграции аннигилирующих частиц.

Была исследована эволюция синглетного спинового состояния пары двух триплетных молекул, локализованных в области наноячейки с двуямным потенциалом, в условиях надбарьерных прыжков одной из молекул, при различных величинах индукции внешнего магнитного поля. Впервые установлен характер влияния параметров двуямного потенциала на скорость межъямных прыжков и результирующую населенность реакционноспособного состояния триплет-триплетной пары. Определены условия, при которых может быть осуществлено регулирование выходом триплет-триплетной аннигиляции посредством внешнего магнитного поля. Полученные в выпускной работе результаты могут служить основой для изучения особенностей формирования спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (например DFDMR) триплетных молекул в нано-структурированных системах различной организации. В представленной теоретической модели выделены спиновая и пространственная динамика Т-Т-пары молекул или экситонов в сферической области нанометрового радиуса при наложении постоянного и микроволнового магнитного поля. Исследованы спектры магнитного резонанса пар электронно-возбужденных триплетных (Т) молекул или Т-экситонов, детектируемого по замедленной флуоресценции аннигиляционного типа при различных условиях протекания триплет-триплетной аннигиляции электронных состояний. Установлены закономерности формирования и уширения спектров в зависимости от характеристик блуждания частиц-реагентов в сферической нанообласти произвольного радиуса.

Таким образом, в диссертации Пенькова С.А. впервые показано, что спектры магнитного резонанса триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений молекул, детектированные по замедленной флуоресценции аннигиляционного типа, отражают характер относительного движения триплетных возбуждений и дают информацию об особенностях случайных блужданий частиц в наноструктурированных средах с различной пространственной организацией.

Практическая значимость.

Сегодня методы регистрации магнитного отклика спиновой системы, а также магнитного резонанса по оптическому каналу (ODMR) востребованы во многих областях науки, и в особенности там, где требуется избирательный контроль и получение информации от небольшого числа электронных спинов с высоким пространственным разрешением. С развитием спинтроники, нанофотоники и смежных с ними направлений стали особенно востребованными методы оптически детектируемого магнитного резонанса, которые позволяют не только изучать промежуточные состояния пар реагентов, но и дают информацию о характере взаимодействия в них, движения спиновых центров и временах жизни, а также распада когерентности этих промежуточных состояний.

С учетом полученных результатов, представляется возможным создание различных устройств, работающих на основе спин-селективных реакций, таких как датчики магнитного поля, светоизлучающие диоды, солнечные элементы и полевые транзисторы на основе органических полупроводников, где активная часть устройства является нанокомпозитом. Особенностью таких устройств является зависимость их функциональных параметров от магнитного поля, что позволяет управлять ими посредством магнитного поля. В частности, рассмотренные в данной работе спин-селективные явления получают развитие в процессе работы органических светоизлучающих диодов (OLED), интенсивность люминесценции которых можно изменять приложением внешнего магнитного поля.

Результаты исследований соискателя опубликованы в виде 25 научных работ. Пеньков С.А. является соавтором 8 статей в рецензируемых журналах (из них 8 по теме диссертации) и 17 публикаций в материалах всероссийских и международных конференций (из них 14 по теме диссертации).

За время работы над диссертацией, Пеньков С.А. являлся одним из исполнителей в 8 финансируемых научных проектах, а также являлся лауреатом премии Губернатора

Оренбургской области для талантливой молодежи в 2015 году (Указ Губернатора Оренбургской области от 30.11.2015 г. № 894 – ук).

Считаю, что Пеньков С.А. является сформировавшимся и самостоятельным исследователем, и он заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 «Оптика». Считаю, что диссертационная работа Пенькова Сергея Александровича удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским работам в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Научный руководитель,
доктор физ.-мат. наук, профессор / Кучеренко М.Г. /

Подпись доктора физ.-мат. наук,
профессора Кучеренко М.Г. заверяю:

Проректор по научной работе,
доктор физ.-мат. наук, профессор / Летута С.Н. /