

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»

М.В. Демин

28 марта 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»
на диссертацию Пенькова Сергея Александровича
«Магниточувствительные люминесцентные процессы с участием
триплетных молекул и экситонов в наноструктурах»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.6 – оптика

В последние годы, исследования в области спин-селективных фотореакций с участием триплетных возбуждений, получили новое развитие. В целом всплеск интереса обусловлен двумя факторами. С одной стороны – большое количество исследований и активное внедрение органических полупроводниковых полимеров, с другой – тенденцией последних лет является исследование наноразмерных систем. Изучение механизмов возникновения и эволюции электронно-возбужденных состояний и электрических зарядов в этих системах под действием света является важным не только с точки зрения самой физики спин-селективных процессов, но и для таких областей, как органическая электроника, нанофотоника, сенсорики и биосенсорики, спинтроники и т.д.

Диссертационная работа С.А. Пенькова состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 158 страниц основного текста, 72 рисунка, 5 таблиц, 121 формулу и 196 библиографических наименований.

Во введении дана краткая ретроспектива исследований и методов в области спин-селективных триплетных и триплет-дублетных реакций, обоснована актуальность темы, сформулированы цель и защищаемые положения, обосновывается научная и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе даны основные сведения о видах спин-селективных реакций с участием спиновых электронных триплетов, представлен обзор литературы, посвященный магнитополевым эффектам и ОДМР спектроскопии Т-Т и Т-Д пар. Рассмотрено современное состояние направления исследований, объединяющего спин-селективные бимолекулярные процессы с участием триплетных возбуждений, освещены современные работы, посвященные исследованию наноструктур с внедренными триплетными и дублетными примесями, которые представляют большой интерес для применений в электронике и оптоэлектронике.

Вторая глава 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 третьей главе методом магнито зависящей фотолюминесценции исследованы тонкие пленки при изменяющемся парциальном давлении кислорода, а также наночастицы МЕН-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-иницированных 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 МЕН-PPV и синглетного кислорода, а также бимолекулярных скоростей реакций ТТА и Т-О₂

тушения. Предложен механизм формирования отрицательного магнитного эффекта фотолюминесценции в случае наночастиц.

Четвертая глава посвящена теоретическому исследованию спин-селективных реакций в наноструктурах при воздействии постоянного магнитного поля и расчетам магнитополевых эффектов (МПЭ). В данном разделе рассматривается сферическая наноячейка-реактор радиуса R , внутри объема которой находится пара двух триплетных молекул разного сорта либо триплет-дублетная пара.

Пятая глава посвящена теоретическому исследованию спин-селективных реакций триплет-триплетной аннигиляции и триплет-дублетного тушения молекул и экситонов, локализованных в наноструктурах, при воздействии переменного магнитного поля и расчетам спектров оптически детектируемого магнитного резонанса.

В заключении приведены основные результаты и выводы.

Достоверность полученных результатов подтверждается сравнением экспериментальных результатов с численным моделированием и расчетами, а также сравнением полученных результатов с работами других авторов. Основные результаты опубликованы в ведущих международных научных журналах, докладывались на международных научных конференциях.

Научная новизна диссертационной работы состоит в нижеследующем:

- Экспериментально обнаружен отрицательный магнитополевой эффект фотолюминесценции органического полупроводника МЕН-PPV, вызванный уменьшением концентрации молекулярного кислорода, вследствие снижения давления воздуха с 10^5 Па до 10^2 Па в полимерном образце. На основе специально созданной кинетической модели впервые продемонстрирована возможность обращения знака эффекта поля при характерных значениях параметров модели в области значений давления вблизи 49,8 кПа, соответствующих условиям эксперимента.
- В задачах прецизионных расчетов спектров оптически детектируемого магнитного резонанса и стационарного магнитополевого эффекта (МПЭ) впервые применен метод двухчастичных диффузионных функций Грина в областях с заданными отражающими границами.

- Предложена и исследована на предмет влияния на спин-зависимую кинетику особенностей в виде потенциальных ям гибридная математическая модель диффузионных процессов в наноструктурах, содержащих триплет-триплетные и триплет-дублетные пары, и базирующаяся на методе диффузионных функций Грина и непосредственном решении уравнений для матриц плотности спин-коррелированных пар с прыжковым механизмом миграции.
- Впервые рассчитаны спектры ОДМР и МПЭ на основе новой гибридной математической модели, специально созданной для наночастиц различной формы с потенциальными барьерами для молекул-реагентов.
- Впервые предложена математическая модель триплет-триплетной аннигиляции с механизмом миграции прыжкового типа, проходящей в сферических реакторах нанометрового радиуса в потенциальном поле двуюмного типа.

Результаты, выводы и основные положения, выносимые на защиту, в достаточной степени обоснованы.

Автореферат соответствует основному содержанию и выводам диссертации. Публикации соискателя в полной мере отражают исследования, проведенные в диссертационной работе.

В качестве несущественного замечания по диссертационной работе можно указать следующее.

В 4-й главе работы приведены результаты исследования зависимости амплитуды магнитолевой модуляции скорости Т-D-тушения от радиуса наночастицы, а также от стартового расстояния между Т-экситоном и тушителем, при этом автор работы предполагает, что обе зависимости могут быть аппроксимированы экспоненциальной и степенной функциями. Последнее, бесспорно, может являться основой для создания сенсоров или датчиков магнитного поля. Тем не менее, было бы логично провести теоретический анализ представленных зависимостей, в том числе в части выбора функций аппроксимации.

Диссертационная работа С.А. Пенькова «Магниточувствительные люминесцентные процессы с участием триплетных молекул и экситонов в наноструктурах»

соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 «Оптика» согласно положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 «Оптика».

Диссертационная работа и отзыв рассмотрены, а отзыв утвержден на заседании Научно-образовательного центра (НОЦ) «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника» 27.03.2024 г., протокол заседания № А110/01.

Директор Департамента
научно-исследовательских работ,
директор НОЦ «Фундаментальная
и прикладная фотоника. Нанопотоника»,
доцент Образовательно-научного кластера
«Институт высоких технологий»,
кандидат физико-математических наук

И.Г. Самусев

28.03.2024 г.

