

ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. Кавокина Кирилла Витальевича 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.

Диссертационная работа Пенькова Сергея Александровича посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям магниточувствительного люминесцентного отклика при различных режимах диффузионной кинетики и спиновой эволюции молекул и экситонов в триплетном состоянии в объеме наноструктур на основе органических полупроводников. Спиновая динамика анализировалась на основе формализма матрицы плотности парных триплет-триплетных и триплет-дублетных спиновых состояний. Кроме этого, для каждого случая решалась задача взаимной диффузии триплетных состояний в ограниченном объеме. Проведены расчеты, показывающие влияние размера наноструктуры на магнитополевые эффекты люминесценции и спектры оптически детектируемого магнитного резонанса. Экспериментальная часть работы заключается в исследовании магниточувствительной люминесценции пленок и наночастиц полимера poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-rhenylenevinylene] (МЕН-РРV), применяющегося в органической электронике. Наблюдаемая зависимость интенсивности магниточувствительной люминесценции от давления окружающего структуру воздуха интерпретируется в рамках развитой теории как следствие изменения концентрации молекулярного кислорода.

Диссертационная работа объемом 158 страниц состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 196 библиографических наименований.

Актуальность работы определяется тем, что в большинстве органических полупроводников и их наноструктур люминесценция тесно связана со спин-селективными процессами. Кинетика излучательной и безызлучательной релаксации экситонов и возбужденных состояний молекул в таких системах определяется как статистикой пространственных перемещений молекул, так и спиновой динамикой их электронной подсистемы. Это приводит к нетривиальной зависимости кинетики люминесценции от геометрии наноструктур и внешних воздействий, понимание которой необходимо как для развития исследований в данной области, так и для практических применений.

Во введении дана краткая история исследований триплетных-триплетных и триплет-дублетных фотопроцессов, обоснована актуальность темы,

сформулированы цель и защищаемые положения, обосновывается научная и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводятся обзор литературы о природе триплетного состояния, спин-селективным фотопроцессам с участием возбужденных триплетных состояний и магнитоиндуцированному влиянию молекулярного кислорода на возбужденные триплетные состояния.

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 представлены результаты экспериментов по наблюдению магнитоиндуцированной фотолюминесценции тонких пленок и наночастиц МЕН-РРУ при изменении давления окружающего воздуха. Для объяснения обнаруженной инверсии знака эффекта магнитного поля предложена математическая модель, включающая основные конкурирующие бимолекулярные процессы экситон-инициированных реакций с участием молекулярного кислорода при изменении его парциального давления.

Четвертая глава посвящена исследованию спин-селективных реакций аннигиляции и тушения триплетных состояний в наноструктурах при воздействии постоянного магнитного поля. Рассматривается модель, в которой одна триплетная молекула фиксирована в центре сферической нанопоры, а другая диффундирует в сферически симметричном потенциале, имеющем один минимум в центре, а другой – вблизи поверхности поры. Для такой модели рассчитаны зависимости населенности парного синглетного состояния от времени, а также магнитополевой эффект триплет-триплетной аннигиляции.

Пятая глава посвящена теоретическому исследованию спин-селективных реакций триплет-триплетной аннигиляции и триплет-дублетного тушения молекул и экситонов, локализованных в наноструктурах, при одновременном воздействии постоянного и переменного магнитных полей, 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 экспериментальном обнаружении и теоретическом объяснении магнитополовой зависимости интенсивности фотолюминесценции органического полупроводника МЕН-РrV, величина и знак которой зависят от концентрации молекулярного кислорода в окружающей газовой среде, а также в разработке и применении к различным системам на основе органических полупроводников ряда новых методов расчета и математических моделей кинетики спин-зависимой релаксации.

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 исследование, проведенные в диссертационной работе.

Вопросы и замечания

- 1) На стр.7 при сравнении органических и неорганических полупроводников говорится, что магнитозависимые явления в последних связаны с воздействием магнитного поля на заряды, а не спины. С этим утверждением трудно согласиться, так как в неорганических полупроводниках известно огромное разнообразие спин-зависимых явлений, обусловленных, в частности, значительно более сильным (по сравнению с органическими соединениями) спин-орбитальным взаимодействием.
- 2) В кинетике бирадикальных реакций большую роль играет взаимодействие спинов электронов с магнитными моментами ядер. Оказывает ли взаимодействие с ядерными спинами какое-либо влияние на кинетику триплетных экситонов – в частности, в условиях пересечения электронных спиновых уровней в магнитном поле или в условиях магнитного резонанса?
- 3) Диффузионная функция Грина (формула 9 гл.3, формулы 6 и 7 гл.5 раздел 2) дается со ссылкой на работы [142,143], где она также приводится без вывода. Хотелось бы видеть адекватную ссылку.
- 4) Наблюдаемая зависимость магнитополового эффекта от давления воздуха интерпретируется в теории как зависимость от концентрации молекул кислорода. Для проверки этого предположения и исключения побочных эффектов изменения давления хорошо бы провести эксперименты с изменением парциального давления кислорода при постоянном общем давлении газовой смеси.

5) На рисунках 3.20 и 3.21 экспериментальная магнитополовая зависимость интенсивности люминесценции наночастиц МЕН-PPV дана без сопоставления с теорией, хотя теория в работе развита, и для пленок (рис. 3.17, 3.18) сопоставление приведено.

6) На рисунке 3.26 лучше было бы привести зависимость интенсивности прямо от концентрации антрацена (например, в логарифмическом масштабе по концентрации), а не от номера образца.

7) Диссертация в целом хорошо написана, но попадаются отдельные лингвистические неточности. Например, на стр. 53 встречаем фразу «Деаэрация образца производилась с помощью форвакуумного насоса (7), помещенного в прозрачную вакуумную кювету (8)» - получается, что насос был помещен в кювету, хотя имелся в виду, очевидно, образец.

Приведенные замечания не умаляют актуальности, достоверности и новизны работы. Диссертационная работа Пенькова С.А. «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».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Лаборатории Оптики спина имени И.Н. Уралычева,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

«16» апреля 2024 г.

подпись

Кавокин Кирилл Витальевич

Адрес: 198504, г. Санкт-Петербург, Петропавловск, Ул. Садоводовская д. 1

Телефон: +7 921 8213157

Документ подготовлен
в порядке исполнения
учинных обязанностей