

## ОТЗЫВ

официального оппонента к.ф.-м.н. Герасимова Константина Игоревича 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 диссертационной работе Пенькова Сергея Александровича рассмотрены, с точки зрения диффузионной и спиновой динамики, наноструктуры, содержащие триплетные молекулы и экситоны, способные к взаимной аннигиляции, либо к их тушению включениями находящимися в дублетном спиновом состоянии. Также в работе затронута проблематика протекания вышеназванных процессов в двухянном потенциале обеспечивающим бистабильность положения триплетов. Экспериментально исследованы пленки и наночастицы органического полупроводникового полимера poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (МЕН-PPV) методом магнитозависящей фотолюминесценции. Рассмотрено влияние молекулярного кислорода на магнитозависящую фотолюминесценцию данного материала.

Диссертационная работа объемом 158 страниц структурирована согласно стандарту и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержащего 196 библиографических наименований.

**В актуальности** показано, что задачи, решаемые в диссертационной работе тесно связаны с современными вопросами наноструктурированных материалов органической электроники. Представлен обзор современных смежных методик оптического обнаружения процессов с участием триплетных молекул и экситонов. Продемонстрирована необходимость исследований таких процессов с точки зрения диффузионно-спиновой динамики. Отмечается, что движение и столкновение триплетных молекул или квазичастиц-экситонов в нанометровом масштабе в системах с «ограниченной геометрией» изучены недостаточно полно из-за большого числа структурных разновидностей строения наносистем. Приведены передовые научные отрасли, где результаты исследований могут быть наиболее востребованными.

**В первой главе** 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. Приведен обзор научных работ, посвященных магнито-зависимому влиянию молекулярного кислорода на возбужденные триплетные состояния.

**Вторая глава** описывает методику и технику экспериментов. Описаны экспериментальные установки и методы, примененные при исследованиях. Дается описание спектрально-люминесцентных свойств молекул веществ, использованных в ходе работы. Приводятся схемы оптических экспериментальных установок, адаптированных под магнитные измерения.

**Третья глава** посвящена экспериментам по наблюдению магнито-зависимой фотолюминесценции тонких пленок МЕН-PPV при изменяющемся парциальном давлении кислорода, а также наночастицы МЕН-PPV, внедренных в полимерную матрицу ПВБ. При пониженном давлении воздуха обнаружен отрицательный магнитный отклик фотолюминесценции, тогда как при атмосферном давлении магнитный отклик положителен. Результаты расчетов, проведенных на основе модели учитывающей населенности триплетного экситона, триплетного и синглетного молекулярного кислорода, хорошо согласуются с экспериментальными результатами, что позволило оценить такие важные кинетические параметры как соотношения времен жизни триплетного экситона МЕН-PPV и синглетного кислорода, а также объяснить обращение знака магнитного эффекта фотолюминесценции.

Получены экспериментальные данные о магнитном отклике фотолюминесценции наночастиц МЕН-PPV в поливинилбутирал. Предложен механизм формирования отрицательного магнитного эффекта фотолюминесценции в случае наночастиц.

Получены гибридные наночастицы Антрацен/ПММА и исследованы их люминесцентные свойства. Определено распределение размеров наночастиц в коллоидных растворах. Показано, что зависимость интенсивности люминесценции от концентрации наночастиц имеет нелинейный характер. определен характер допороговых концентрационных феноменологических зависимостей. Установлены пороговые концентрации самотушения фотолюминесценции.

**Четвертая глава** посвящена влиянию постоянного магнитного поля на процессы с участием триплетных молекул и экситонов в наноструктурах. В главе рассмотрен случай триплет-триплетной аннигиляции, протекающей в двухямном потенциале и обеспечивающей бистабильность положения триплетов. Это позволило авторам свести движение триплетов к межъямным прыжкам, и воспользоваться формулой Крамерса. Результаты расчетов



показывают возможность увеличения амплитуды магнито­зависимого эффекта триплет-триплетной аннигиляции.

**Пятая глава** посвящена влиянию постоянного и переменного высокочастотного магнитных полей на процессы с участием триплетных молекул и экситонов в наноструктурах. Построена математическая модель взаимной диффузии и спиновой эволюции триплет-триплетной пары. Рассчитаны спектры магнитного резонанса детектируемого через замедленную флуоресценцию аннигиляционного типа при различных геометрических параметрах наноструктуры. Произведен анализ ширины полученных линий в зависимости от параметров наноструктуры.

**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:

- 1) Экспериментально обнаружено уменьшение магнито­полевого эффекта с ростом магнитного поля (отрицательный магнито­левой эффект) фотолюминесценции органического полупроводника МЕН-PPV. Показано, что это вызвано уменьшением концентрации молекулярного кислорода в полимерном образце, вследствие снижения давления воздуха. Построена специальная кинетическая модель. Впервые продемонстрирована возможность обращения знака эффекта поля при характерных значениях параметров модели в области значений давления вблизи 49,8 кПа, что хорошо соответствует условиям эксперимента.
- 2) Впервые применен метод двухчастичных диффузионных функций Грина в областях с заданными отражающими границами для расчетов спектров оптически детектируемого магнитного резонанса и стационарного магнито­полевого эффекта (МПЭ).
- 3) Предложена гибридная математическая модель диффузионных процессов в наноструктурах, содержащих триплет-триплетные и триплет-дублетные пары. Модель базируется на методе диффузионных функций Грина и непосредственном решении уравнений для матриц плотности спин-коррелированных пар с прыжковым механизмом миграции. Данная модель 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.

- 4) На основе новой гибридной математической модели впервые рассчитаны спектры оптического детектирования магнитного резонанса и МПЭ.
- 5) Впервые предложена математическая модель триплет-триплетной аннигиляции с механизмом миграции прыжкового типа в сферических наночастицах для модели потенциального поля 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.

### **Замечания**

1. В автореферате полностью отсутствуют ссылки на других авторов даже в водной части, где обосновывается актуальность.
2. Образцы полимера МЕН-PPV приготавливались капельным методом и далее подвергались сушке на открытом воздухе. Интересно было бы обсудить возможность сушки в бескислородной атмосфере, например, в атмосфере азота.
3. На подписи к рис. 3.2 и по тексту пишется, что временная зависимость интенсивности фотолюминесценции пленок МЕН-PPV в минутном временном диапазоне. Тогда как график спада интенсивности фотолюминесценции приведен до 60 минут.
4. На Рис. 3.3 и 3.4. нет расшифровки обозначений оси ординат, что затрудняет быстрое понимание.  
Нет объяснений или предположений с чем связан высокий уровень шума.
5. На рисунках 3.5 и 3.6 представлены экспериментальные данные и аппроксимирующие зависимости интенсивности люминесценции полимера МЕН-PPV. Однако на подписях к рисункам и по тексту не указаны виды зависимостей и их параметры. Не понятно связаны эти зависимости с изложенной далее теорией или нет.
6. С точки зрения оформления диссертационной работы можно отметить наличие рисунков невысокого качества и наличие на многих рисунках единиц измерения и вставок на английском языке.

Перечисленные недостатки и замечания не носят принципиального характера и не затрагивают основные положения, вынесенные на защиту. 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:

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Казанского квантового центра, Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань;  
старший научный сотрудник, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

«20» мая 2024 г.

подпись

Герасимов Константин Игоревич

Адрес: 421001, г. Казань, ул. Четаева, 18а

Телефон: (843) 231-16-28

E-mail: kigerasimov@mail.ru

Подпись  
заверяю. Начальник управления  
делопроизводства и контроля