

Отзыв

официального оппонента доктора физико-математических наук Глушкова Владимира Витальевича на диссертационную работу Савостьянова Александра Олеговича «Широкодиапазонная криогенная спектроскопия одиночных молекул в твердых матрицах: электрон-фононное взаимодействие и спектральная диффузия», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – Оптика.

Диссертация Савостьянова А.О. «Широкодиапазонная криогенная спектроскопия одиночных молекул в твердых матрицах: электрон-фононное взаимодействие и спектральная диффузия» посвящена исследованию физических процессов, определяющих флуоресценцию одиночных органических молекул, внедренных в неупорядоченные твердотельные матрицы (полимеры) для выяснения микроскопических механизмов взаимодействия примесных молекул с фонами и туннельными системами при криогенных температурах.

Повышенный интерес к изучению спектральных излучательных свойств одиночных органических молекул (ООМ) определяется растущими перспективами использования подобных систем в различных практических приложениях. Наряду с возможностями создания на базе ООМ устройств для квантовых вычислений и коммуникаций, включающих оптические транзисторы, нелинейные преобразователи и источники неклассических фотонных состояний, одиночные органические молекулы, внедренные в твердотельные матрицы с различной степенью беспорядка, могут быть использованы в качестве спектральных нанозондов для изучения динамических процессов в локальном окружении. Применяемая соискателем методика криогенной флуоресцентной спектроскопии ООМ позволяет получить непосредственную информацию о взаимодействии примесных молекул с колебательными состояниями и туннельными двухуровневыми системами, что, с одной стороны, важно для идентификации фундаментальных характеристик неупорядоченных систем, а, с другой стороны, актуально для применения примесных ООМ в перспективных устройствах нанофотоники. В последнем случае необходимо не только понимать природу процессов электрон-фононного взаимодействия, ведущих к уширению бесфононных линий флуоресценции, но и свести к минимуму влияние эффектов спектральной диффузии, определяющих

случайное смещение частоты бесфононной линии ООМ из-за изменения состояния взаимодействующих с ней двухуровневых систем. Таким образом, тематика диссертационного исследования Савостьянова А.О. является *несомненно актуальной* и соответствует современным мировым тенденциям в области оптической спектроскопии конденсированных сред.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, а также разделов с благодарностями, списком публикаций автора и двух приложений. Список литературы содержит 173 наименования. Общий объём диссертации составляет 144 страницы, включая 44 рисунка и 1 таблицу.

Во **введении** излагаются актуальность и степень разработанности темы, цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов диссертации, указаны подробные сведения о личном вкладе автора, апробации работы и публикациях по теме диссертации.

Первая глава включает анализ основных методов селективной спектроскопии примесных молекул с кратким обсуждением преимуществ и недостатков отдельных экспериментальных методик. В главе обосновываются преимущества спектроскопии ООМ в сравнении с традиционными методами спектроскопии примесного центра. Обсуждаются механизмы однородного и неоднородного спектрального уширения линий люминесценции примесных молекул и ансамблей примесных центров, рассмотрена возможность анализа формы фононного крыла для получения информации о колебательных состояниях матрицы. Описана стандартная модель взаимодействия примесных молекул с туннелирующими двухуровневыми системами, а также приведены известные данные о низкотемпературных свойствах стекол, обусловленных двухуровневыми системами и особенностями в спектре колебательных состояний (бозонным пиком).

Вторая глава посвящена описанию техники и методики эксперимента. Автор детально описывает основные принципы детектирования спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий ООМ при помощи экспериментальной установки на базе криогенного эпи-люминесцентного микроскопа и перестраиваемого лазера. Особое внимание уделено описанию исследуемых экспериментальных образцов тонких пленок аморфного полиизобутилена (ПИБ), допированных примесными молекулами тетра-трет-бутилтеррилена (ТБТ) и Mg-тетраазапорфирина (Mg-ТАП), подробно изложена процедура приготовления субмикронных тонких полимерных пленок методом

центрифугирования. В главе даны детальные сведения о параметрах экспериментальной установки, процедуре обработки флуоресцентных изображений и идентификации спектров одиночных молекул, а также способе определения истинной ширины бесфононных линий одиночных молекул при их возбуждении перестраиваемым широкополосным лазером. Особое внимание автор уделяет анализу случайных ошибок при определении пространственных координат ООМ в матрице полимера при криогенной температуре.

Третья глава содержит результаты исследования временной динамики бесфононной линии одиночных молекул Mg-TAP и TBT в полимерной ПИБ матрице в широком спектральном диапазоне (до 4 ТГц). Автором впервые зарегистрированы бесфононные линии в спектрах флуоресценции одиночных молекул Mg-TAP в полимерной матрице. Выполненный анализ спектров флуоресценции и спектральных траекторий позволил идентифицировать нетривиальные особенности временной динамики БФЛ, общие для молекул Mg-TAP и TBT. В частности, автору удалось связать обнаруженное уширение спектральных линий ООМ с наличием быстрой спектральной диффузии, определяемой взаимодействием примесных молекул с двухуровневыми системами полимерной матрицы с характерным временем жизни энергетических состояний менее 100 пс. Не менее важный результат связан с обнаружением фононного крыла в спектрах возбуждения флуоресценции ОМ Mg-TAP, что открывает возможность изучения электрон-фононного взаимодействия в неупорядоченных средах.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния электрон-фононного взаимодействия на спектры примесных органических молекул в матрице полимера в широком диапазоне низких температур (от 5 К до 67 К). Оригинальные экспериментальные данные предваряются кратким введением в динамическую теорию электрон-фононного взаимодействия Осадько, описывающую температурное уширение бесфононной линии флуоресценции в случае электрон-фононного взаимодействия примесной молекулы с низкочастотной квазилокализованной модой, приведены выражения для предела слабой электрон-фононной связи. В главе подробно рассмотрены особенности температурной эволюции спектров возбуждения флуоресценции примесных молекул в стеклах при криогенных температурах. Автором убедительно проанализированы причины расхождения между приближением слабой связи и теорией Осадько, которые предсказывают различные асимптотики для температурного уширения бесфононных линий в спектрах флуоресценции

ООМ. В работе предложена микроскопическая модель, учитывающая влияние примесных ООМ на колебательные состояния полимерной матрицы аналогично влиянию точечного дефекта на нормальные моды кристаллов. Как результат, автором получено согласованное количественное описание температурного уширения бесфононной линии одиночных молекул ТБТ в полимерной матрице ПИБ. В заключительной части главы выполнен анализ формы фононных крыльев в спектрах возбуждения флуоресценции одиночной молекулы Mg-ТАП в ПИБ матрице при 6 К, позволивший идентифицировать параметры собственной колебательной моды ПИБ (частоту 417 ± 6 ГГц и время жизни $4,5 \pm 1,1$ пс). Автором впервые продемонстрирована возможность расчета структуры фононного крыла в спектре примесной молекулы Mg-ТАП в матрице ПИБ на основе плотности колебательных состояний резонансных мод.

Выкладки главы 4 дополняют приложения, поясняющие расчеты изменения произведения $n(\omega)[n(\omega)+1]$ (приложение А) и соотношения, связывающего нормированную спектральную фононную функцию $\Gamma(\omega)$ с плотностью колебательных состояний $D(\omega)$.

В заключении кратко сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Результаты работы Савостьянова А.О. обладают значительной *научной новизной*. В частности, им впервые осуществлена регистрация бесфононных линий в спектрах возбуждения флуоресценции одиночной молекулы тетрапиррольного ряда (Mg-ТАП) в полимерной матрице, обнаружена широкодиапазонная спектральная диффузия во временной динамике бесфононных линий от одиночных молекул Mg-ТАП и ТБТ в матрице полиизобутилена (соответственно, до 0,94 ТГц и 0,27 ТГц). Автору удалось впервые зарегистрировать бесфононные спектральные линии в спектрах возбуждения флуоресценции ООМ в полимерной матрице в температурном диапазоне от 40 К до 67 К. Соискателем продемонстрирован оригинальный подход к расчету структуры фононного крыла в спектре примесной молекулы на основе плотности колебательных состояний резонансных мод.

Результаты диссертационного исследования Савостьянова А.О. имеют высокую значимость и для практических применений, в частности, оригинальные данные о взаимодействии одиночных органических молекул с твердотельной матрицей могут быть востребованы при разработке функциональных устройств фотоники (источников одиночных фотонов, оптических переключателей, элементов квантовой памяти). Авторские методики

исследования локальной динамики твердых тел (двухуровневых систем и колебательных состояний) интересны для задач материаловедения и создания новых наноструктур. Полученные знания об особенностях электрон-фононного взаимодействия могут быть использованы для совершенствования наносенсоров в термометрии. Предложенные в работе методы исследования спектральной динамики бесфононных линий флуоресценции одиночных органических молекул могут быть применены в научных лабораториях, специализирующихся на примесной спектроскопии твердотельных сред.

Вместе с тем, по тексту диссертации можно сделать ряд замечаний:

1. Из текста диссертации непонятно, насколько оригинальными являются выкладки, поясняющие общую динамическую теорию уширения бесфононных линий вследствие квадратичного электрон-фононного взаимодействия (разделы 4.1 и 4.2). На мой взгляд, в текущей структуре диссертации эти разделы уместно обсуждать в литературном обзоре (Главе 1), тем более что сам автор ссылается на результаты теории Осадько в разделах 1.3 и 1.4 (см., напр., формулу (1.20)).

2. Автор практически не анализирует влияние ориентационного параметра в модели, описывающей спектральную динамику бесфононной линии из-за взаимодействия хромофора с двухуровневой системой. Вместе с тем, исследованные в работе органические молекулы Mg-TAP и ТБТ имеют выраженную планарную структуру (рис. 2.1). При взаимодействии с молекулами полимера органические молекулы могут подвергаться неконтролируемым деформациям (сжатие-растяжение и изгиб), которые могут усиливаться с температурой за счет несовпадения температурных коэффициентов расширения полимерной матрицы и подложки и в условиях случайной ориентации органических молекул в матрице полимера давать дополнительный вклад в уширение линий флуоресцентных спектров.

3. В результате анализа модельных спектров возбуждения флуоресценции одиночной органической молекулы, взаимодействующей с неравновесной двухуровневой системой (рис.4.4), автор делает вывод, что «по мере роста относительной интенсивности «правого» пика ошибка в измерении однородной ширины БФЛ ожидаемо нарастает» (стр.89). Однако, значения ошибок, приведенных на панелях а)-г) рис.4.4, не подтверждают монотонной зависимости от соотношения средних интенсивностей бесфононных линий.

4. В диссертации не обсуждается физический смысл отрицательных значений параметра U_1 . Вместе с тем, для всех четырех приведенных расчетов температурного уширения бесфононной линии одиночных молекул ТБТ

(рис.4.16) величина константы электрон-фононного взаимодействия $W=U_1- U_0$ (стр.106) оказывается отрицательной, что требует, по меньшей мере, отдельного рассмотрения применимости модели с квадратичным электрон-фононным взаимодействием (4.9) из-за возможных неустойчивых состояний системы, являющихся решениями гамильтониана (4.2).

5. В подписи к рис. 2.3 приводится комментарий о том, что «Защитрихованная полоса соответствует области пропускания интерференционного фильтра». Однако на самом рисунке эта полоса не показана.

6. В тексте диссертации присутствует ряд опечаток: разработки э устройств (стр.6-7), в следствие (стр.13), приводит в высокой вероятности (стр.27), физические смысл (стр.32), эффективная масса ДУС (стр.36), амплитуда подиралась (стр.51), с каким именном числом (стр.69), безразмерный координаты (стр.75), в неупорядоченных матриц (стр.76), подобная форма спектра преимущественно именно сильными флуктуациями коэффициента поглощения (стр.90), амплитуды ... достаточного быстро убывает (стр.103).

Перечисленные выше замечания носят частный характер, не влияют на общую высокую положительную оценку работы и не снижают научную ценность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и выводов диссертационной работы обеспечены выполнением экспериментальных измерений на современном научном оборудовании с высокой точностью результатов. Воспроизводимость результатов диссертации подтверждает статистика, включающая для некоторых измерений сотни экспериментальных зависимостей. Достоверность результатов подтверждается и согласованностью физических величин, измеренных в независимых экспериментах, что подробно отражено в диссертационной работе.

Содержание диссертации хорошо и грамотно изложено, работа логически целостна, автор демонстрирует высокий профессиональный уровень владения материалом. Результаты диссертации опубликованы в 16 печатных работах, включая 5 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus и входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ. Результаты работы прошли обширную апробацию на ведущих международных и российских научных конференциях и научных семинарах.

Заключение

Диссертация Савостьянова Александра Олеговича «Широкодиапазонная криогенная спектроскопия одиночных молекул в твердых матрицах: электрон-фононное взаимодействие и спектральная диффузия» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Савостьянов Александр Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 - Оптика.

Официальный оппонент:

Заместитель директора по научно-организационной работе,
ВРИО заведующего отделом низких температур и криогенной техники
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук»
(ИОФ РАН),
доктор физико-математических наук, доцент

/ Глушков Владимир Витальевич /
25.03.2024

Адрес: Российская Федерация, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38
ИОФ РАН
тел: 8(910)4550297
e-mail: glushkov@lt.gpi.ru

Подпись Глушкова Владимира Витальевича заверяю.
заместитель директора ИОФ РАН по научной работе



/ Кочиев Давид Георгиевич /
25.03.2024

Адрес: Российская Федерация, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38
ИОФ РАН
тел: 8(499)5038702

Список основных работ официального оппонента д.ф.-м.н. Глушкова В.В. по тематике диссертации А.О. Савостьянова "Широкодиапазонная криогенная спектроскопия одиночных молекул в неупорядоченных матрицах: электрон-фононное взаимодействие и спектральная диффузия" в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. M. Anisimov, V. Voronov, S. Gavrilkin, A. Tsvetkov, K. Mitsen, N. Shitsevalova, G. Levchenko, V. Filipov, S. Demishev, V. Glushkov, Phonon defect and magnetic contributions to heat capacity of $\text{Eu}_x\text{YB}_{1-x}\text{B}_6$ solid solutions. *Solid State Sciences.*, 2023, **142**, 107233.
2. Bozhko, A.D., Bortyakov, D.E., Brazhkin, V.V., Dubkov, V.P., Glushkov, V.V. Universal temperature corrections to the conductivity of niobium-carbon nanocomposites. *Physica B: Condensed Matter.*, 2021, **610**, 412860.
3. В. В. Глушков, В. С. Журкин, А. Д. Божко, О. Е. Кудрявцев, Б. В. Андрияшечкин, Н. С. Комаров, В. В. Воронов, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филиппов, Критерий поверхностного электронного транспорта в коррелированном топологическом изоляторе SmB_6 , Письма в ЖЭТФ, 2022, **116**, 770-776.
4. M. Anisimov, N. Samarin, S. Demishev, A. Bogach, V. Voronov, N. Shitsevalova, A. Levchenko, V. Philippov, V. Glushkov, Thermoelectric properties of metallic hexaborides RB_6 ($R = \text{La, Pr, Nd, Gd}$), *Physics of the Solid State*, 2021, **63**, 344.
5. А. Л. Хорошилов, А. Н. Азаревич, А. В. Богач, В. В. Глушков, С. В. Демишев, В. Н. Краснорусский, К. М. Красиков, А. В. Кузнецов, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филипов, Н. Е. Случанко, Анизотропия эффекта Холла в парамагнитной фазе каркасного стекла $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$, Письма в ЖЭТФ, 2021, **118**, 533-538.
6. К. М. Красиков, А. Н. Азаревич, В. В. Глушков, С. В. Демишев, А. Л. Хорошилов, А. В. Богач, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филиппов, Н. Е. Случанко, Нарушение кубической симметрии в редкоземельных додекаборидах с динамическими зарядовыми страйпами, Письма в ЖЭТФ, 2020, **112**, 451-457.
7. A. Azarevich, A. Bogach, V. Glushkov, S. Demishev, A. Khoroshilov, K. Krasikov, V. Voronov, N. Shitsevalova, V. Filipov, S. Gabáni, K. Flachbart, A. Kuznetsov, S. Gavrilkin, K. Mitsen, S. J. Blundell, and N. E. Sluchanko, Inhomogeneous superconductivity in $\text{Lu}_x\text{Zr}_{1-x}\text{B}_{12}$ dodecaborides with dynamic charge stripes, *Physical Review B*, 2021, **103**, 104515.