

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Савостьянова Александра Олеговича «Широкодиапазонная криогенная спектроскопия одиночных молекул в твердых матрицах: электрон-фононное взаимодействие и спектральная диффузия»

по специальности 1.3.6. Оптика

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Актуальность темы исследования

Мощный научный прорыв в области методологии проведения исследований с уникальным пространственным и временным разрешением, достигнутый в последние десятилетия, вывел их на качественно новый уровень (например, Нобелевские премии по химии, 2014, 2017 год, по физике, 2018 и другие работы). Вслед за продемонстрированными принципиально новыми горизонтами по пространственному разрешению нанообъектов происходит рост функциональных возможностей уникальных экспериментальных установок, накопление материала по новым объектам, а также развитие и обобщение теоретических подходов для их описания. Диссертационная работа Савостьянова Александра Олеговича посвящена выявлению новых спектральных и временных характеристик одиночных нанозондов, внедренных в неупорядоченные твердые матрицы при низких температурах и анализу этих свойств в терминах механизмов взаимодействия с туннельными системами и фононами. Исследования в данном направлении, безусловно, являются актуальными и будут оставаться таковыми в течение обозримого будущего.

Общая характеристика структуры и содержания работы

В диссертации Савостьянова А. О. присутствуют все необходимые структурные элементы квалификационной работы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы защищаемые положения.

В первой главе приведен обзор литературных источников, посвященных методам селективной спектроскопии примесных молекул, рассмотрены основные принципы формирования электронно-колебательных спектров примесных центров в неупорядоченных матрицах.

Во второй главе обоснован выбор условий эксперимента, которые соответствуют поставленным в диссертационном исследовании целям, представлена принципиальная схема установки, приведены ее основные характеристики, описаны объекты исследования и процедура приготовления экспериментальных образцов, а также методика описания экспериментальных результатов в терминах ширины бесфононных линий.

В третьей главе описаны эксперименты, в которых впервые зарегистрирован ряд новых результатов: бесфононные линии в спектрах возбуждения флуоресценции и спектральных траекториях одиночных молекул тетрапиррольного ряда в полимерной матрице, фононное крыло в спектре возбуждения одиночной молекулы в полимерной матрице (Mg-TAP в ПИБе), спектральная диффузия ряда одиночных молекул, а также предложено объяснение поведения спектральной диффузии в исследуемых объектах.

Четвертая глава посвящена теоретическому рассмотрению электрон-фононного взаимодействия примесных молекул с низкочастотными колебательными модами, проведены измерения спектров возбуждения флуоресценции одиночных молекул ТБТ в тонких пленках ПИБа в температурном диапазоне до 67 К, проанализирована форма фононных крыльев, обнаруженных в спектрах возбуждения флуоресценции одиночной молекулы Mg-TAPa в матрице ПИБа.

Каждую главу завершает заключение с основными выводами. В общем заключении диссертационной работы сформулированы основные результаты и выводы, полученные в ходе всего исследования. Вспомогательный материал выделен в форме двух приложений. Список литературы содержит 173 наименования.

Основные новые научные результаты

В диссертационной работе получен целый ряд новых научных результатов, которые условно можно разделить на три части:

Экспериментально обнаружен ряд спектральных особенностей молекул-люминофоров в полимерной матрице при низкой температуре: бесфононных линий в спектрах возбуждения флуоресценции молекулы тетрапиррольного ряда, фононных крыльев в спектре возбуждения флуоресценции одиночной молекулы, бесфононных линий одиночных молекул тетра-трет-бутилтеррилена при температурах до 67 К, спектральная диффузия одиночных молекул Mg-тетраазапорфирина в аномальном

широком спектральном диапазоне (вплоть до 950 ГГц) и тетра-трет-бутилтеррилена в той же матрице в диапазоне до 270 ГГц.

Полученные экспериментальные результаты проанализированы с помощью принятых подходов (произведен анализ колебательных мод, проявляющих себя в фононных крыльях, применена стандартная модель взаимодействия примесных молекул с туннелирующими системами и показано, что механизм такого взаимодействия выходит за рамки диполь-дипольного, анализ температурного уширения бесфононных линий произведен в рамках теории Осадько и определены границы ее применимости).

Предложено развитие ряда подходов, которое можно назвать успешным (показан теоретический вывод из общей теории электрон-фононного взаимодействия Осадько приближения слабой связи, прогнозирующего температурное уширение бесфононных линий примесных молекул, осуществлено успешное описание измеренного температурного уширения бесфононных линий молекул тетра-трет-бутилтеррилен в рамках рассмотрения электрон-фононного взаимодействия с т.н. резонансными модами, которые сами по себе являются результатом возмущений, вносимых примесными молекулами в колебательную динамику матрицы).

Практическая значимость проведенного диссертационного исследования заключается в универсальности выводов, которые могут быть востребованы при разработке источников одиночных фотонов, оптических переключателей, квантовой памяти. Развитые подходы к описанию процессов электрон-фононного взаимодействия так же представляют интерес для совершенствования техники наноскопии.

Достоверность и обоснованность научных результатов

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы обуславливается применением принятых для данной тематической области методик измерения спектральных характеристик с использованием современных спектральных приборов, соответствием экспериментальных результатов представлениям, развитым в теоретических работах автора и опубликованным в научной литературе.

Основные результаты проведенного исследования отражены в 16 публикациях, в том числе 5 статей в журналах, включенных в ВАК Министерства науки и высшего образования РФ и 11 в сборниках тезисов и докладов конференций. Результаты научной работы Савостьянова А.О. широко представлены на международных и всероссийских тематических научных конференциях.

Вопросы и замечания по работе

1. Полимерные пленки, используемые в работе, имеют толщину 0,2-0,5 мкм. Это на два порядка больше, чем характерный размер самого нанозонда. Использование эпифлуоресцентного микроскопа подразумевает сканирование определенной поверхности, соответствующей фокальной плоскости. Насколько существенным видится влияние распределения нанозондов по толщине пленки на измеряемые характеристики? Насколько существенным может быть различие энергетических свойств зонда в приповерхностных слоях и в объеме пленки?

2. Анализ бесфононных линий одиночных молекул, взаимодействующих с туннельными двухуровневыми системами, позволяет получить информацию о динамических процессах в исследуемых системах. Возможно ли подобные исследования сфокусировать на получение информации о самих двухуровневых системах (напр. высота его энергетического барьера, ориентационный фактор, величина дипольного момента)?

3. В защищаемом положении 3 утверждается, что температурно-зависимое уширение бесфононных спектральных линий одиночных молекул тетра-трет-бутилтеррилена в матрице полиизобутилена является результатом электрон-фононного взаимодействия примесных молекул с резонансными колебательными модами, которые возникают в следствие взаимодействия собственных колебаний самих примесных молекул в матрице с нормальными модами полимера. Можно ли сделать предположение о том, какие свойства пары «зонд-матрица» отвечают за подобное поведение? Можно ли предположить, как должна выглядеть «идеальная» матрицу для исследуемого зонда, чтобы ее колебательная динамика не зависела от самой молекулы-зонда?

Высказанные вопросы направлены на прояснение деталей выполненной работы, а также на обсуждение возможных перспектив ее развития. Оформление, стиль и глубина изложения материала диссертации говорят о высоком профессиональном уровне диссертанта.

Заключение

Диссертационная работа Савостьянова Александра Олеговича «Широкодиапазонная криогенная спектроскопия одиночных молекул в твердых матрицах: электрон-фононное взаимодействие и спектральная диффузия» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненным на актуальную тему, обладает научной новизной и практической значимостью и свидетельствует о

личном вкладе автора в науку. Автореферат отражает содержание диссертации. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.6 - Оптика по физико-математической отрасли наук и требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, № 842. Ее автор, Савостьянов Александр Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 - Оптика.

Официальный оппонент:

Профессор базовой кафедры фотоники и лазерных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ), заместитель директора по научной работе Института инженерной физики и радиоэлектроники СФУ, доцент, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

25.03.2024

Слюсарева Евгения Алексеевна

Подпись Е.А. Слюсаревой удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета СФУ



Макарчук И.Ю.

25.03.24.

Наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет».

Почтовый адрес: 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

Официальный сайт организации: <https://www.sfu-kras.ru/>

Телефон: +7 (391) 2062107, +79050887116

Адрес эл. почты: ESlyusareva@sfu-kras.ru

Список основных работ официального оппонента д.ф.-м.н. Слюсаревой Е.А. 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. Surzhikova, D.P., Sukovatyi, L.A., Nemtseva, E.V., Esimbekova, E.N., Slyusareva, E.A. Functioning of a Fluorescein pH-Probe in Aqueous Media: Impact of Temperature and Viscosity, *Micromachines.*, 2023, **14**(7), 1442.
2. Khimenko, E.V., Slyusareva, E.A., Vasilyeva, N.Y., Slyusarenko, N.V. Spectral Properties of Supramolecular Complexes of Arabinogalactan and Rhodamine Dyes, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2022, **86**(10), 1174- 1178.
3. Surzhikova, D., Gerasimova, M., Tretyakova, V., Plotnikov, A., Slyusareva, E. Emission properties of fluorescein in strongly acidic solutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, **413**, 113233.
4. Rogova, A.V., Gerasimova, M.A., Tomilin, F.N., Slyusareva, E.A. Quantum chemical study of the spectral characteristics of fluorescein dyes bound to chitosan, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2021, 12086, 409-413.
5. Rogova, A.V., Tomilin, F.N., Gerasimova, M.A., Slyusareva, E.A. Modeling of Electronic Spectra of Ionic Forms of Eosin and Erythrosin. *Russian Physics Journal*, 2020, **63**(8), 1417-1423.