

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Соболева Ярослава Игоревича «Размерные эффекты в низкотемпературной динамике полимерных пленок: исследование по спектральным траекториям одиночных молекул», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика

Диссертация Соболева Ярослава Игоревича посвящена исследованию процессов внутренней динамики в стеклообразующих полимерах вблизи свободной поверхности и в сверхтонких плёнках, и поиску неупорядоченных твердотельных сред с низкотемпературной внутренней динамикой, отклоняющейся от стандартной модели двухуровневых систем в стёклах при низкой температуре.

Поскольку новые методы формирования полимерных покрытий нанометровой толщины с заданными свойствами являются сегодня важными для многочисленных прикладных задач, и ввиду того, что теоретические модели влияния границ раздела сред на внутренние свойства полимера не являются удовлетворительными, очевидна актуальность избранной автором темы. Продемонстрированные в работе результаты и выводы могут найти применение в физике стёкол и полимеров и в методах спектроскопии одиночных примесных молекул.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора (15 печатных работ, две из которых – статьи в международных научных журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных журналов ВАК, одна работа – глава в коллективной монографии, и 12 работ – статьи и тезисы докладов в сборниках трудов международных и всероссийских конференций), списка цитируемой литературы (172 ссылки), списка рисунков и трёх приложений.

Во Введении обоснована актуальность исследования низкотемпературной внутренней динамики в тонких полимерных плёнках и приповерхностных слоях полимера с помощью спектроскопии одиночных примесных молекул, определены цели работы и методы решения поставленных задач, показана научная новизна и значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, и представлена структура диссертации.

В первой главе приводится обзор научной литературы по теме диссертации, систематизированы современные знания о влиянии свободной поверхности полимерной плёнки и границы с твёрдой подложкой на температуру стеклования, вязкость, и другие физические свойства полимера вблизи температуры стеклования, а также проанализированы немногочисленные на сегодняшний день исследования низкотемпературных свойств данных объектов. Излагается принцип применения спектроскопии одиночных примесных молекул как метода исследования низкотемпературной динамики неупорядоченных твердотельных сред. Обсуждаются новые особенности спектроскопии одиночных примесных молекул.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов, применявшихся в данной диссертации. В этой главе описывается экспериментальная техника спектроскопии одиночных молекул. Подробно излагается оригинальная методика окраски полимера примесными молекулами на заданную нанометровую глубину под поверхность. Разработанная методика напыления молекул флуоресцентного красителя на поверхность полимера и последующее внедрение этих молекул на заданную глубину под поверхность осложняется различными источниками возможных ошибок, которые автор подробно обсуждает в данной главе. Автором лично проведена автоматизация экспериментальной установки по спектроскопии одиночных примесных молекул и выполнена большая часть измерений спектров молекул в сверхтонких плёнках и приповерхностных слоях при криогенных температурах. Эксперименты сопряжены с использованием оптической, лазерной, вакуумной и криогенной техники, а также с созданием программного и аппаратного обеспечения. Все это подтверждает квалификацию автора как сложившегося экспериментатора и соответствие работы выбранной специальности.

Третья глава содержит новые оригинальные результаты исследований влияния толщины полимерной плёнки на низкотемпературную динамику. Экспериментально обнаружены отличия этой динамики от микроскопической низкотемпературной динамики в массивных образцах и впервые определена характерная толщина полимерной плёнки, начиная с которой отличия от массивного образца становятся заметными. Изучен вклад светоиндуцированных процессов в наблюдаемый эффект. Достоверность полученных результатов обеспечивается тем, что для плёнок больших толщин результаты измерений согласуются с экспериментами по спектроскопии примесного центра и одиночных примесных молекул, полученными другими авторами для системы примесь-матрица.

Четвертая глава представляет новые оригинальные результаты по исследованию микроскопической низкотемпературной динамики в приповерхностном слое полимерной плёнки – на глубинах от 0,6 до 50 нм под свободной поверхностью. Наблюдается отсутствие одиночных молекул с узкими бесфонными линиями непосредственно после напыления этих молекул на холодную поверхность полимера.

Впервые определена глубина, на которую проникает влияние свободной поверхности на микроскопическую динамику неупорядоченной среды. Экспериментально обнаружено, что на глубинах 20 нм и меньше спектральная динамика примесных молекул начинает отличаться от спектральной динамики в толще образца, и отличия увеличиваются с уменьшением глубины. При глубинах 5 нм и менее, спектральные ширины примесных молекул быстро возрастают с приближением примесной молекулы к поверхности полимера, а число молекул, чьи спектры удаётся измерить, быстро уменьшается и становится равным нулю при нулевой глубине залегания примеси.

В пятой главе автором предложен и реализован численный алгоритм расчёта модельных спектров и спектральных траекторий в рамках различных вариаций стандартной модели низкотемпературной туннельной динамики

стёкол и при произвольных распределениях параметров двухуровневых систем среды. Таким образом, практическая значимость работы не вызывает сомнений. С использованием данного программного модуля автором впервые показано, как трансформируются спектральные траектории одиночных молекул при повышении пространственной плотности двухуровневых систем. При численном моделировании спектральных траекторий автором подробно воспроизведена геометрия допирования примесными молекулами приповерхностного слоя полимера, использовавшаяся в экспериментах четвертой Главы. Проведены расчёты модельных спектров в такой геометрии в рамках стандартной модели ДУС и в случае с дополнительным слоем «приповерхностных ДУС». Варьируя толщину слоя и плотность «приповерхностных» ДУС, автор показал, что наблюдаемое в проведённых им экспериментах уширение спектральных линий одиночных молекул вблизи свободной поверхности нельзя объяснить такими дополнительными ДУС без учёта их взаимодействия между собой.

В Заключение сформулированы основные научные результаты диссертации.

По диссертации имеются следующие замечания.

В диссертации не обсуждается чистота полимерной пленки, в которую внедряются примесные молекулы. Паразитные примеси могут оказывать влияние на динамику активных молекул.

Остается непонятно, как уменьшение температуры образца ниже 4.5 К может повлиять на спектроскопические параметры, в частности на ширины бесфонной линии в приповерхностных слоях полимерной пленки на заданных глубинах.

Сделанные замечания не влияют существенно на общую оценку работы и в основном носят характер пожеланий.

Практическая значимость работы заключается в создании программно-аппаратного комплекса для автоматизированного измерения спектров и спектральных траекторий одиночных молекул в твердотельных матрицах при криогенных температурах, в создании программного модуля, позволяющего моделировать динамику спектра одиночной примесной молекулы при произвольных распределениях параметров двухуровневых систем среды. Развита техника окраски примесными флуоресцирующими молекулами приповерхностного слоя полимера на заданную глубину. Этот метод открывает широкие возможности по исследованию разнообразных поверхностей с нанометровым разрешением по глубине методами спектроскопии примесного центра. **Научная значимость** работы связана с прояснением границ применимости стандартной модели низкотемпературной туннельной динамики стёкол для случая сверхтонких образцов и приповерхностного слоя.

Диссертация написана понятным языком, структурирована и аккуратно оформлена. Вся цитируемая информация снабжена соответствующими ссылками. По каждой главе и по работе в целом сделаны четкие выводы. Тема работы является актуальной, исследование обладает внутренней логикой и завершено. Представляемые к защите результаты и выводы соответствуют

поставленным цели и задачам, являются новыми, оригинальными, обоснованными и достоверными, имеют как фундаментальное, так и прикладное значение для развития науки в области оптики, физики стёкол и полимеров и физики конденсированного состояния. Автореферат и опубликованные работы полно и правильно отражают содержание диссертации, ее результаты и выводы. Результаты исследований опубликованы в авторитетных зарубежных рецензируемых журналах, докладывались на престижных научных семинарах и конференциях. Результаты диссертации могут быть использованы в ИОФ РАН, ИФТТ РАН, МГУ, ФИАН, МФТИ, ФТИ РАН (г. Санкт-Петербург)

Диссертационная работа «Размерные эффекты в низкотемпературной динамике полимерных пленок: исследование по спектральным траекториям одиночных молекул» удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Соболев Ярослав Игоревич – несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

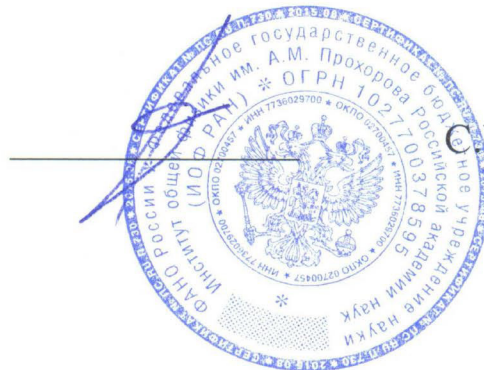
Доктор физ.-мат. наук, профессор

А.Я. Карасик
10.05.2016

Адрес: 119991, г. Москва,
ул. Вавилова, д. 38, ИОФ РАН.
тел.: (499)503-8273
e-mail: karasik@lst.gpi.ru

Подпись А.Я. Карасика заверяю.

Ученый секретарь
ИОФ им. А.М. Прохорова
Российской академии наук
канд. физ.-мат. наук



С.Н. Андреев