

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института проблем химической физики РАН
доктор химических наук
Бадамшина Э. Р.

2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Дмитриева Юрия Анатольевича** *«Динамика частиц на поверхности и в объеме пленок ван-дер-ваальсовых криоосадков: фотоэлектроны, легкие атомные и молекулярные примеси»*, представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Актуальность работы. Фундаментальной целью диссертационной работы Дмитриева Ю. А. является описание физических процессов в твердых конденсатах различных газов с захваченными электронами, легкими атомами и малыми радикальными частицами. Задачи данной работы относятся к различным областям физики и физической химии и имеют важное значение в таких практически и фундаментально важных областях, как астрофизика, астрохимия, матричная изоляции химически активных частиц в ван-дер-ваальсовых твердых газах, физики и химии наночастиц и малых кластеров, физики межмолекулярных взаимодействий при криогенных температурах и установлении механизмов адсорбции и поверхностной диффузии в метастабильных фазах конденсированного вещества. Поэтому актуальность данной диссертационной работы, представляющей собой фундаментальное исследование, не вызывает сомнения.

Научная новизна и практическая значимость.

Объектами исследования являются легкие атомы: H, D и N, и метильные радикалы, стабилизированные в низких концентрациях в различных конденсированных газах при криогенных температурах. Также изучены эффекты фотоэмиссии электронов при облучении коротковолновым ультрафиолетовым излучением различных криогенных матриц. Основной метод исследования – метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Используя атомы благородных газов в качестве матричного вещества, сверхнизкие температуры и низкие концентрации парамагнитных частиц в работе удалось добиться уникально высокого спектрального разрешения сверхтонкой структуры изучаемых частиц, благодаря чему

получены новые фундаментальные данные об их динамическом поведении и структуре матричного окружения в объеме и на поверхности конденсированного матричного вещества. Фундаментальные научные результаты были получены при изучении поведения плоского метильного радикала (CH_3) в различных криогенных матрицах. Эти исследования были начаты автором еще в середине 90-х годов. Тщательный и многосторонний анализ полученных спектров ЭПР позволил установить широкий диапазон характеристик вращательно-колебательных движений этой частицы: свободное вращение, либрации с большой амплитудой, вращательное туннелирование и вращательная диффузия. Результаты этих исследований опубликованы в ведущих мировых журналах, и их пионерское содержание общепризнано международным научным сообществом. Спектроскопические исследования с малыми радикалами и легкими атомами на поверхностях твердых H_2 , N_2 , Ar , Kr , CH_4 и Ne показали аномально быструю поверхностную диффузию примесных частиц вплоть до температуры матрицы 1.5 К. Впервые показано образование формильных и этильных радикалов за счет туннельных реакций атомов водорода, соответственно, с молекулами CO и этана ($\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$; $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$), а также установлено наличие эффективных каналов образования молекулярного этана в результате поверхностной рекомбинации диффундирующих метильных радикалов. Эти результаты имеют важное значение для установления механизмов формирования простых углеводородов (а именно: органических соединений) в космическом пространстве. Кроме этого, данная работа вносит большой вклад в изучение спектроскопических характеристик метильного радикала, который является с давних времен “любимым” объектом спектроскопистов, работающих с техникой электронного парамагнитного резонанса. В работе впервые получены высоко разрешенные спектры ЭПР метильных радикалов в ряде матриц и описаны новые спектроскопические эффекты.

Достоверность выводов и научных положений основана на применении современных экспериментальных методик с использованием техники ЭПР, доказательной и теоретически обоснованной интерпретации результатов измерений и не вызывает сомнений.

Структура диссертации. Диссертация содержит 383 страницы основного текста, содержит 140 рисунков и 31 таблицу. Диссертация включает введение, 5 глав, заключение, список публикаций автора (31 работа в реферируемых научных журналах и две монографии), список цитируемой литературы (470 наименований).

Введение содержит обоснование актуальности темы, научной новизны, фундаментальной и практической значимости исследования, сформулированы цели работы.

Приведены положения, выносимые на защиту, и дано краткое описание методологии исследования.

Глава 1. Глава посвящена описанию экспериментальной установки и методики измерений. В первом разделе приведен краткий обзор методов матричной изоляции атомов и радикалов путем осаждения из газовой фазы. Обсуждаются достоинства и недостатки различных методов. Во втором разделе подробно описана экспериментальная установка для матричных приготовлений образцов и спектроскопических измерений ЭПР. Описаны особенности работы установки в двух температурных режимах: 1,2 – 4,2 К и 6,5 – 300 К. Приведены основные параметры используемого спектрометра ЭПР.

Глава 2. В главе представлены данные по экспериментам с атомами водорода и дейтерия в классических твердых матрицах N_2 , Kr, Xe и в квантовой матрице D_2 , содержащей небольшую примесь молекул H_2 . Глава состоит из четырех разделов. Основное внимание уделено динамическим эффектам в движениях атомов, которые заметным образом проявляются в спектрах ЭПР. Установлен эффект “суперсверхтонкого” уширения линий ЭПР атома водорода, которое обусловлено аномально высокой амплитудой нулевых колебаний атома. В экспериментах по конденсации атомов H на поверхность твердого N_2 показано, что атомы способны проникать внутрь образца в результате диффузии по границам зерен поликристаллического образца. Представлены результаты спектроскопических ЭПР исследований атомов H и D в квантовой матрице твердого D_2 при температурах 1.6-4.2 К. Выполнен тщательный анализ полученных спектров, включающий сравнение матричных сдвигов констант СТС, условий насыщения и времен спин-решеточной релаксации, анализ суперсверхтонкого уширения линий, а также условий туннельной реакции изотопного обмена $D+H_2 \rightarrow HD+H$. Исходя из этих данных характеризованы положения атомов, захваченных в кристаллической решетке D_2 .

Глава 3. Приведены полученные в диссертационной работе результаты измерений, выполненных с атомами азота в поликристаллических ван-дер-ваальсовых матрицах (N_2 , Ar, H_2 , D_2 , Ne). Глава состоит из четырех разделов. В первую очередь рассмотрены матричные эффекты, влияющие на величины g-фактора и констант СТС. Рассмотрены теоретические модели, описывающие взаимодействия атомов азота с атомами и молекулами кристаллической решетки, стабилизированных в различных структурных положениях. Особое внимание уделено изучению атомов азота в твердом N_2 . Исходя из анализа матричного сдвига константы СТС заключено, что наблюдаемые спектры ЭПР относятся к атомам азота, захваченным в положениях замещения в кристаллической решетке N_2 . В

третьем разделе изучены процессы захвата атомов азота при соконденсации с матрицей на низкотемпературную подложку и найдены условия достижения максимальных концентраций стабилизированных атомов. Исходя из полученных данных приведены оценки энергии активации диффузии атомов N в N₂ и сделан вывод о том, что значительная доля молекул N₂ образуется в результате поверхностной рекомбинации не термализовавшихся атомов. Получена немонотонная зависимость концентрации стабилизированных атомов азота в матрице N₂, характеризующаяся величиной 4.5% в максимуме. Последняя является оценкой максимальной концентрации атомов N в N₂, достижимой методом осаждения на холодную подложку. Отметим, что полученные данные в главах 2 и 3 обсуждаются совместно с имеющимися многочисленными литературными данными, полученными разными авторами в предыдущие годы. Это позволило представить непротиворечивую картину структурных положений и динамического поведения атомов.

Глава 4. Глава посвящена изучению спектров ЭПР метильных радикалов и их дейтерированных аналогов в ван-дер-ваальсовых твердых телах. Основное внимание уделено изучению структурных и динамических эффектов, проявляющихся в линиях сверхтонкой структуры этих радикалов. Глава содержит шесть разделов. В первом разделе, являющимся введением к главе, рассмотрены информативные свойства спектров ЭПР радикала CH₃. Особое внимание уделено квантовым свойствам метильного радикала, как квантового ротатора. Во втором разделе рассмотрено вращение метильных радикалов в матрицах сферически симметричных частиц. Представлен большой экспериментальный материал по спектрам ЭПР в матрицах Ne, Ar, Kr, N₂. Исходя из полученных спектров обсуждаются модельные вращения радикала CH₃ вокруг осей симметрии C₃ и C₂. Третий раздел посвящен обсуждению спектров ЭПР метильных радикалов в твердых матрицах линейных молекул N₂, CO, N₂O, CO₂. Обсуждаются эффекты анизотропии g-тензора и тензора СТВ. Аналогичные эффекты рассмотрены в последнем разделе при обсуждении вращательных движений в матрицах N₂O, CO₂ и меланофлогите. В четвертом разделе обсуждаются эффекты в сверхтонкой структуре спектров дейтерированных аналогов метильного радикала CD₃, CH₂D, CHD₂. Эта задача впервые рассмотрена на высоком методическом уровне, как экспериментально, так и теоретически. В пятом разделе представлены данные об радикальных частицах, образующихся в поверхностных реакциях подвижных атомов и радикалов, и представляющих астрофизический интерес. Обсуждаются механизмы образования стабилизированных формильных (HCO) и этильных (C₂H₅) радикалов, а также молекул при последующем присоединении атома водорода – молекул формальдегида (H₂CO)

и этана (C_2H_6). Отметим, что в этой главе представлен обширный и многогранный материал, исполненный на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, с элементами принципиальной новизны в каждом из шести разделов. Так что этот раздел, в принципе, мог быть объектом цельной докторской диссертации.

Глава 5. Глава посвящена исследованию электронной фотоэмиссии из отвердевших благородных газов. В главе обсуждаются природа и особенности поведения спектров ЭПР, возникающих при осаждении продуктов высокочастотного газового разряда на подложку при гелиевых температурах. Показано, что появление сигналов поглощения в спектрометре ЭПР во время газового разряда обусловлено эмиссией электронов из пленок замороженных газов под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения разряда в инертных газах. Установлено, что наблюдаемые сигналы представляют собой линии циклотронного резонанса свободных фотоэлектронов, т.е. не являются спектрами электронного парамагнитного резонанса. Обсуждаются факторы, усиливающие и подавляющие электронную фотоэмиссию.

В заключении суммируются основные итоги работы и приведен перечень основных результатов.

В целом, диссертация оформлена качественно, с большим количеством иллюстративного материала, написана грамотным языком с общепринятыми физическими и химическими терминами. В тексте диссертации и автореферате обнаружены несколько досадных опечаток, тормозящих понимание происходящего при чтении. Например, в автореферате на стр. 7 и в диссертации на стр. 15 реакция атома водорода с молекулой этана названа “реакцией присоединения”, хотя схема реакции с образованием этильного радикала и молекулы H_2 написана верно. На стр. 21 автореферата и стр. 240 диссертации при обсуждении этой же реакции молекула этана названа молекулой метана. И наконец, в заключении (пункт 11 автореферата) образующийся в этой реакции этильный радикал назван “формильным радикалом” в автореферате и в диссертации. Кроме этого, в заключении, где приведены основные результаты работы, наблюдается различие текстовых формулировок и количества выводов – 15 в автореферате и 19 – в диссертации. По своему содержанию выводы в автореферате и диссертации полностью согласуются, но формулировки различаются. Замечаний принципиального характера по содержанию диссертации и автореферата нет.

Отмеченные недостатки не снижают достоинств работы, выполненной на высоком научном уровне. Автором диссертации проделан большой объем экспериментальной работы и проведен квалифицированный анализ полученных результатов. Результаты оригинальны и важны для развития исследований структурных и динамических свойств тонких пленок криоконденсатов ван-дер-ваальсовых газов, а также для изучения элементарных физико-химических процессов в астрохимических исследованиях. Результаты работы имеют исключительно важное значение для развития методологии спектроскопических ЭПР измерений в конденсированных средах при криогенных температурах. Основные задачи диссертации и ее результаты соответствуют паспорту специальности 01.04.04 – физическая электроника. Результаты работы полностью отражены в 31 публикации, преимущественно, в высокорейтинговых научных журналах, и в двух монографиях. Автореферат включает все разделы диссертации и полностью отражает ее содержание. Материалы диссертации прошли апробацию на многих Российских и международных конференциях. Полученные в работе научные результаты могут быть использованы специалистами в области кинетики и катализа, молекулярной спектроскопии, фотохимии и молекулярной электроники, работающими в ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИПХФ РАН, ИБХФ им. Н.М.Эмануэля РАН, ИК им. Г.К.Борескова СО РАН, ИХКиГ им. В.В. Воеводского СО РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, МГУ им. М.В. Ломоносова и других.

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. По актуальности темы, уровню новизны, объему работы, значимости и достоверности результатов, диссертация Дмитриева Юрия Анатольевича соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи создания физической картины структуры матричного окружения и динамического поведения легких атомов и радикалов в тонких пленках ван-дер-ваальсовых криоосадков благородных газов и малых молекул. Автор диссертации - Дмитриев Юрий Анатольевич несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Дмитриев Ю. А. выступил с докладом на научном семинаре Отдела строения вещества ИПХФ РАН 29 марта 2019 г. Результаты работы получили положительную оценку. Отзыв

ведущей организации, подготовленный д. ф.-м.н. Мисочко Е. Я., обсужден и утвержден на заседании Семинара (протокол № 82 от 29.03.2019 г.).

Председатель Семинара,
Заведующий Отделом строения вещества ИПХФ РАН
доктор химических наук



/Санина Н.А./

Заведующий лабораторией кинетической ЭПР и
молекулярной спектроскопии ИПХФ РАН,
доктор физико-математических наук,

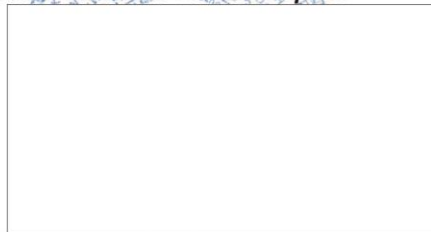


/Мисочко Е.Я../

29 марта 2019 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем химической физики РАН
142432 г. Черноголовка, Московская обл.,
проспект Академика Семенова 1.
Тел. 8-(49652)-21292.
E-mail: direktor@icp.ac.ru

Подпись сотрудников Саниной Н. А. и Мисочко Е. Я. заверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН,
доктор химических наук



/Психа Б.Л./