

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Дмитриева Юрия Анатольевича

**ДИНАМИКА ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ПЛЕНОК ВАН-
ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КРИООСАДКОВ: ФОТОЭЛЕКТРОНЫ, ЛЕГКИЕ
АТОМНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРИМЕСИ**

представленную на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

по специальности 01.04.04 – физическая электроника

Актуальность темы

Осаждение из газовой фазы на холодную поверхность химически активных частиц в виде небольшой примеси к инертной составляющей - один из основных способов создания образцов в методе матричной изоляции. Матричная изоляция нередко оказывается единственным подходом, который позволяет исследовать короткоживущие промежуточные радикалы. Успешность этого метода в применении к спектроскопическим исследованиям во многом зависит как от возможности запасти достаточное количество стабилизированных радикалов для записи интенсивных спектров с большим отношением сигнал-шум, так и от возможностей провести анализ сложных многокомпонентных анизотропных спектров. Сложность анализа спектров связана с ограничениями вращательной и поступательной подвижности изучаемых частиц в матрицах по сравнению со спектрами этих же частиц в газовой и жидкой фазах инертного вещества, где анизотропия усредняется движением. Интерпретация сложных спектров облегчается в последние годы появлением теоретических методов расчета спектроскопических параметров как из первых принципов, так и на основе теории функционала плотности. В этой связи особенно актуальна информация о скорости заторможенного вращения радикальных частиц и их перемещениях в матрице.

Динамика частиц при низких температурах во многом определяется туннельными эффектами. Значительные успехи наблюдаются в последние годы в направлении достижения больших концентраций радикалов, в частности, стабилизации атомов в молекулярных матрицах. В первую очередь сюда входят примесь-гелиевые конденсаты, содержащие атомы водорода, дейтерия или азота, которые характеризуются большим энергосодержанием, и рекордные для тонких пленок концентрации атомарных водорода и дейтерия, стабилизированных в твердом молекулярном водороде при температурах около 1 К. Максимальные концентрации радикалов и устойчивость этих образцов ограничиваются поверхностной и объемной подвижностью частиц в образцах. Сверхвысокие концентрации атомов в ван-дер-ваальсовых криопленках позволяют надеяться на обнаружение в них кооперативных эффектов. Так недавно в пленках твердого молекулярного H_2 при температуре около 150 мК удалось наблюдать отклонение от больцмановской заселенности сверхтонких уровней атомов водорода. К числу актуальных следует отнести также исследования процессов электронной эмиссии из образцов твердых инертных газов в вакуум в связи с активными попытками создания детекторов излучений и массивных частиц на основе этих веществ.

Основные научные результаты, полученные автором, и их новизна

Обнаружены новые центры ЭПР атомов водорода и дейтерия в матрице D_2 . Детальное описание экспериментальных условий их получения и характеристик спектров позволило определить природу центров и впервые представить доказательства того, что заметная часть атомов H и D в матрицах молекулярных водородов захватывается в линейных дефектах кристаллической решетки матрицы.

На примере захвата атомарного азота в матрице N_2 из газовой фазы предложена и экспериментально подтверждена модель процесса матричной

изоляции, где учитывается, что потери атомов обусловлены преимущественно их рекомбинацией при поверхностной диффузии.

Новые результаты были получены при изучении спектров ЭПР атомов H и D в матрицах Xe и N₂. Их интерпретация наглядно демонстрирует необходимость учета существенного вклада нулевых колебаний атомов в параметры регистрируемых спектров.

Обнаружено, что образцы твердого Kr, приготовленные конденсацией на холодную на подложку при гелиевых температурах, содержат структуры со значительным нарушением порядка, которые позволяют накапливать большое количество свободных радикалов в объеме.

Ряд новых результатов получен при изучении спектров матрично-изолированных метильных радикалов. Это позволило впервые детально проанализировать динамику переориентации радикалов в матрицах различной структуры и доказать существование невращающихся захваченных метильных радикалов. Предложен эмпирический метод определения матричного сдвига изотропной константы СТС метильного радикала в ван-дер-ваальсовых криоконденсатах.

Впервые проведены эксперименты по совместному осаждению из газовой фазы потоков атомов водорода и монооксида углерода. Методом ЭПР показана возможность образования в этих условиях формильных радикалов в результате подбарьерной реакции присоединения H(D) к CO.

На примере захвата из газовой фазы CH₃ в метане впервые показано, что даже при адсорбции радикалов на поверхности образца при 1,5 K для их рекомбинации достаточно диффузионной длины радикалов.

Для исследования электронной эмиссии из образцов конденсированных газов впервые был применен метод циклотронного резонанса свободных электронов. На примере твердого Ne впервые проведено исследование влияния поверхностных примесей на фотоэмиссию из твердых газов.

Достоверность результатов, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Надежность и достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью и согласием с известными литературными данными, в том числе полученными после публикации изложенных в диссертации материалов. Обоснованность интерпретации результатов и научных положений, обсуждаемых в диссертации, подтверждается хорошим совпадением расчетных спектров, построенных на основе предложенных моделей, с экспериментальными спектрами и с результатами контрольных экспериментов, а также полнотой рассмотрения физических процессов с привлечением различных радикалов и матриц.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов и выводов

Результаты представленных в диссертации экспериментов, в частности, выводы о значительной подвижности радикальных частиц в линейных дефектах в объеме матрицы и на ее поверхности, существенно важны для планирования и интерпретации опытов, направленных на получение образцов с высокой концентрацией активных частиц, на изучение особенностей химических реакций в ван-дер-ваальсовых твердых телах при криогенных температурах. Результаты исследований метильных радикалов имеют большое значение для построения теории вращательного движения квантовых ротаторов вида XY_3 , изолированных в ван-дер-ваальсовых матрицах. Эти результаты явились также экспериментальной базой для разработки нового метода квантово-химического расчета g -тензора и тензора СТС свободного метильного радикала. Обнаруженные особенности в переориентации захваченных метильных радикалов подтверждают перспективность развиваемого в настоящее время нового подхода к построению картины ориентационного движения замороженных газов из линейных молекул. Экспериментальные наблюдения формильных радикалов

при совместной конденсации холодных потоков Н и СО стимулировали исследование реакции гидрогенизации СО холодными атомами водорода с применением методов инфракрасной фурье-спектроскопии. Обнаружение невращающихся метильных радикалов привело к пересмотру ранее предлагавшейся интерпретации сателлитных спектров, наблюдавшихся в ЭПР-исследованиях CH_3 на поверхности силикагеля. Дополнительный импульс исследованиям, направленным на создание детекторов слабо взаимодействующих частиц на основе твердых инертных газов, придали проведенные недавно опыты с использованием чистого и допированного атомами щелочных металлов Ne, где была зарегистрирована эмиссия в вакуум электронов из исследуемого образца. Выполненные в диссертационной работе исследования по электронной эмиссии из твёрдого Ne имеют непосредственное отношение к созданию таких детекторов, а также детекторов ВУФ и мягкого рентгеновского излучения.

Замечания по диссертации

Первое замечание относится к оформлению материала диссертации. Размеры ряда рисунков слишком мелки и потому бывает трудно различить интересующие детали. По-видимому, сказалось желание автора привести возможно больше фактического материала, не увеличивая объем диссертации. Хотя заметим, что в правилах ВАК верхний предел размеров текста диссертации не установлен.

В принципе, было бы достаточно ограничиться представлением собственных данных. Для примера можно привести параграф 2.2.3, где автор анализирует литературные данные по диффузии и захвату атома водорода в матрице N_2 , в том числе, и в опытах, моделирующих астрофизические процессы. Один из выводов автора состоит в том, что из газовой фазы атом попадает в матрицу, перемещаясь по дефектам решетки – скорее всего границам зёрен. Это расходится с принятыми ранее предположениями о том, что здесь преобладает диффузия атомов по вакансиям и междоузлиям, но,

что важно, удивительным образом согласуется с результатами опубликованных недавно независимых экспериментальных исследований реакции молекул диоксида углерода и аммиака в водяном льду в области температур 120-140 К, которые были выполнены методами инфракрасной спектроскопии. Предлагаемая в диссертации модель позволяет объяснить большую скорость реакции активных частиц в криоконденсатах в случае малых активационных барьеров, когда диффузия контролируется подбарьерными (туннельными) процессами. Заметим, что обсуждаемая здесь модель не отмечена в диссертации среди защищаемых положений.

К числу возможных, но нереализованных в данной работе исследований можно отнести эксперименты с матрицей твердого метана. В диссертации внимание сосредоточено на протекающих низкотемпературных химических реакциях с образованием этана и этильных радикалов в CH_4 . В то же время твердый метан рассматривается, как один из перспективных модераторов тепловых нейтронов. Основной проблемой, сдерживающей применение твердого метана в современных нейтронных исследованиях, является его недостаточно высокая радиационная стойкость под нейтронным пучком при температурах порядка 100 К. Поэтому было бы интересно уточнить сведения о местах захвата и диффузии образующихся при облучении нейтронным пучком атомов водорода и метильных радикалов. К сожалению, этот вопрос в диссертации не затрагивается, а спектр ЭПР атомарного водорода в CH_4 вообще не приведен. К настоящему времени все исследования захвата и динамики радикалов в твердом метане проводились с использованием различных видов облучения. В результате, практически все эти методики создания радикалов приводят к образованию близко расположенных пар. Исключение, по-видимому, составляет облучение нейтронами, где образуются макроскопические области неоднородности распределения свободных радикалов. Было бы интересно сравнить известные литературные данные с теми, которые могли бы быть получены осаждением на холодную подложку.

Обнаруженные в диссертации особенности ориентационного движения стабилизированного метильного радикала в различных матрицах и их влияние на его спектр ЭПР описаны довольно детально. Это исследование может служить базовым для рассмотрения метильного радикала как спинового зонда для изучения структуры и динамики криоконденсатов. Отметим, что сама эта идея высказывалась в литературе и ранее. В частности, были предприняты попытки наблюдения перехода «ориентационный порядок – беспорядок» радикалов CH_3 в твердом N_2 методом ЭПР. Однако, температура этого перехода довольно высока, что приводит к рекомбинации радикалов и довольно быстрому исчезновению спектра. Из приведенных в диссертации результатов по диффузии CH_3 в N_2 видно, что у автора была та же проблема. Однако он мог бы продолжить эксперименты с твердыми метанами, в которых соответствующие температуры находятся в «комфортном» для измерений диапазоне 20 – 27 К. При этом, в твердом CD_4 наблюдаются даже два ориентационных перехода.

Очевидно, что указанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общую высокую оценку работы.

Общие выводы

Диссертация Дмитриева Юрия Анатольевича является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научно-методическом уровне. Представлен большой объем новых экспериментальных результатов и проведен их анализ с построением моделей, описывающих динамику частиц на поверхности и в объеме ван-дер-ваальсовых криоконденсатов. Несомненно, эта работа открывает новые перспективы исследований сразу в нескольких направлениях физики и химии низких температур.

Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в ведущих журналах, а также в двух главах монографий. Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации.

Все это дает основание утверждать, что диссертационная работа Дмитриева Ю. А. «Динамика частиц на поверхности и в объеме пленок ван-дер-ваальсовых криоосадков: фотоэлектроны, легкие атомные и молекулярные примеси» полностью соответствует требованиям и критериям к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, установленным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней», которое было утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и автор диссертации Дмитриев Юрий Анатольевич заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук,

профессор



Межов-Деглин Л. П.

11.03.2019

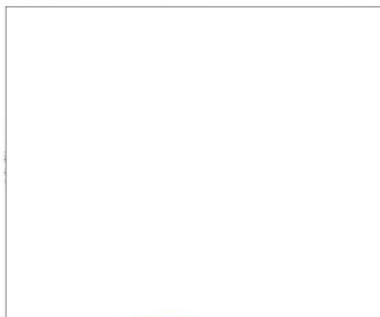
Межов-Деглин Леонид Павлович, заслуженный деятель науки РФ, главный научный сотрудник Лаборатории квантовых кристаллов ФГБУ «Институт физики твердого тела» Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна д. 2, 142432, Россия.

Телефон: +7 496 522 4695 E-mail: mezhov@issp.ac.ru

Подпись Л.П. Межова-Деглина заверяю:

Ученый секретарь ИФТТ РАН

доктор физ.-мат. наук



Г.Е. Абросимова