

Отзыв

официального оппонента д.х.н. Фельдмана Владимира Исаевича на диссертационную работу Дмитриева Юрия Анатольевича **«Динамика частиц на поверхности и в объеме 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

Процессы, связанные с динамикой нейтральных и заряженных частиц в тонких пленках диэлектриков при криогенных температурах, играют ключевую роль в различных областях современной физики, в частности, в молекулярной астрофизике, физической электронике и химической физике. Для экспериментального исследования таких процессов широко используются системы на основе криоконденсатов инертных газов и простых молекулярных газов, содержащие небольшие количества изолированных примесных молекул, которые в химической физике традиционно принято называть «матрицами» (в работе Ю.А. Дмитриева использован термин «ван-дер-ваальсовы криоосадки»). Необходимо отметить, что парамагнитные атомы и небольшие радикалы, захваченные (изолированные) в матрицах, представляют собой высокочувствительные зонды, позволяющие детально исследовать закономерности и особенности стабилизации динамики примесных частиц в твердых средах с использованием высокоинформативных радиоспектроскопических методов. Несмотря на достаточно большое количество работ, выполненных с использованием этого подхода, многие фундаментальные вопросы остаются далекими от разрешения, причем в ряде случаев отсутствует согласие между экспериментом и теорией. Работа Ю.А. Дмитриева представляет собой крупный шаг в развитии этого междисциплинарного направления и оригинальный вклад в понимание фундаментальных закономерностей динамики примесных частиц в объеме и на поверхности криоосадков, что определяет ее несомненную **научную актуальность**.

Научная новизна рецензируемой работы заключается как в получении ряда принципиально новых экспериментальных результатов, так и в предложении новых интерпретаций для некоторых известных ранее явлений. Так, автором впервые зарегистрированы спектры электронного циклотронного резонанса на свободных электронах, которые эмитируются из пленок твердых инертных газов

при ВУФ-облучении, получены существенно новые данные о радиоспектроскопических характеристиках захваченных атомов и радикалов в осажденных матрицах, а также в ряде случаев дана новая интерпретация природы центров захвата примесных атомов в матрицах и механизмов их подвижности. Кроме того, следует отметить вклад автора в развитие новых экспериментальных методик радиоспектроскопических исследований атомов и радикалов в криогенных матрицах.

Практическая значимость работы связана с получением ряда результатов, которые могут быть непосредственно использованы в различных областях научных исследований и приложений (от молекулярной астрофизики до нанотехнологий). В этой связи особо можно выделить возможность использования результатов для разработки детекторов ВУФ и мягкого рентгеновского излучения.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы, включающего 470 наименований. Работа изложена на 383 страницах, содержит 140 рисунков и 31 таблицу.

Во введении обоснована актуальность постановки работы, сформулированы цели и задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость, личный вклад автора, основные положения, выносимые на защиту, а также даны сведения об апробации работы.

В первой главе дан краткий обзор экспериментальных методик, применяемых в исследованиях матрично-изолированных атомов и радикалов, полученных осаждением из газовой фазы, и описаны основные узлы и особенности экспериментальной установки автора, предназначенной для исследований парамагнитных атомов и свободных радикалов в матрицах с использованием спектроскопии ЭПР при температурах от 1,2 К. Отмечается, что совокупность экспериментально-методических решений, использованных в работе является оригинальной, что во многом определило успех в решении поставленных задач. Экспериментально-методический уровень работы соответствует уровню лучших мировых достижений в данной области.

Во второй главе приводятся и обсуждаются результаты исследований захвата и динамики атомов водорода, стабилизирующихся при конденсации

продуктов разложения молекулярного водорода под действием газового разряда, в матрицах ксенона, азота, криптона, а также молекулярного дейтерия. В данной главе собраны и проанализированы имеющиеся (в значительной мере противоречивые) экспериментальные данные и теоретические представления о характере «ловушек» для атомов водорода в различных матрицах и механизме их миграции при отжиге образцов. На основании проведенных исследований и анализа параметров спектров ЭПР (g-фактора, констант сверхтонкого взаимодействия и ширины линий) сформулированы существенно уточненные представления о природе связанных состояний атомов водорода в рассмотренных осажденных матрицах и механизме их подвижности с учетом наличия дефектов и метастабильных состояний. В этой части работы результаты, полученные Ю.А. Дмитриевым, внесли значительный вклад в решение классических проблем динамики атомов водорода в твердых телах, хотя и не позволили окончательно решить некоторые дискуссионные вопросы. Для атомов водорода в ксеноновой матрице получены разумные расчетные оценки сдвигов матричных констант СТВ, согласующиеся с экспериментом автора и позволяющие объяснить полученные ранее противоречивые результаты. Впервые получены и интерпретированы спектры ЭПР атомов дейтерия в матрице молекулярного азота и предложен механизм миграции атомов H (D) в среде твердого азота, который может обеспечить протекание химических реакций в условиях «холодной астрохимии». Интересным результатом является обнаружение анизотропии сверхтонкой структуры для сигналов ЭПР атомов водорода, захваченных в положении замещения в кристаллической решетке криптона, свидетельствующее о локальной аксиальной симметрии «ловушки». Исследования, проведенные с использованием криптоновой матрицы, убедительно продемонстрировали влияние условий получения образца на его структуру и позволили определить условия для получения значительных количеств метастабильной кристаллической фазы с пониженной симметрией решетки. В случае матрицы твердого дейтерия, обосновано существование высокоподвижных атомов H и D, захваченных в линейных дефектах кристаллической решетки.

Третья глава посвящена исследованиям атомов азота, стабилизированных в криогенных матрицах (Ne, Ar, H₂, D₂, N₂) при конденсации продуктов газового

разряда. Автором подробно анализируются параметры спектров ЭПР атомов азота в различных матрицах и обсуждается природа «матричных сдвигов», которые могут достигать необычно большой величины. Результатом этого анализа, является по существу, формулировка запроса на построение теоретической модели матричных эффектов, экспериментальный материал для верификации которой подготовлен автором. Весьма интересным и практически важным результатом этой части работы является вывод об определяющей роли поверхностной диффузии в накоплении стабилизированных атомов азота в матрице твердого азота.

В четвертой главе рассматриваются результаты исследований спектроскопических характеристик и динамики метильных радикалов в различных атомных и молекулярных криоосажденных матрицах, а также в порах клатрата SiO_2 (меланфлогита). Эта глава является самой большой по объему, в ней представлен очень обширный и разнообразный экспериментальный материал. Автором получены весьма детальные и убедительные данные о вращательной динамике метильных радикалов (и их изотопологов – радикалов CD_3) при криогенных температурах. Впервые получены спектры ЭПР метильных радикалов рекордно высокого разрешения в некоторых молекулярных матрицах, что позволило определить их параметры с высокой точностью. На основании этих данных автором предложена и обоснована модель сложного ориентационного движения метильных радикалов в матрицах, состоящих из линейных молекул, проведены расчеты и моделирование экспериментальных спектров. Особое положение в рамках четвертой главы занимает раздел 4.5, посвященный изучению образования свободных радикалов в поверхностных реакциях, представляющих интерес для моделирования астрохимических процессов. В этой части (несколько отличающейся от остальных частей главы и выходящей за рамки проблем динамики метильных радикалов) представлены весьма интересные результаты, свидетельствующие об образовании формильных и метильных радикалов, возникающих в результате реакций атомов водорода на поверхности твердого оксида углерода. По мнению автора, образование метильных радикалов свидетельствует о последовательной реализации «метанольной астрохимической цепочки» с разложением молекул метанола в условиях эксперимента. Кроме того,

было обнаружено образование этильных радикалов при конденсации продуктов разряда в метане в метановой матрице.

Пятая глава по своему содержанию существенно выделяется из контекста работы, однако ее объединяет с другими частями диссертации общность экспериментально-методического подхода. В этой главе рассматривается фотоэлектронная эмиссия из криоосажденных пленок твердых инертных газов. Важнейшим результатом в этой части можно считать обнаружение необычного резонансного сигнала нестабильных центров в процессе осаждения продуктов разряда в одноатомных инертных газах. Автору удалось установить природу этого сигнала и убедительно показать, что он связан не с традиционным ЭПР, а с наблюдением электронного циклотронного резонанса (ЭЦР), обусловленного поглощением СВЧ мощности свободными электронами, эмитированными в объем из слоя осажденного конденсата. Обсуждаются эффекты подавления фотоэмиссии примесными газами, а также возможные приложения обнаруженного эффекта.

В заключении суммированы основные полученные в работе результаты.

В целом, наиболее важные научные результаты, изложенные в диссертации, в обобщенном виде могут быть сформулированы следующим образом:

1. Впервые систематически проанализированы характеристики сигналов ЭПР атомов водорода и азота, захваченных из газовой фазы, в различных матрицах (как классических, так и квантовых). На основании полученных данных существенно уточнены представления о механизмах подвижности примесных атомов в объеме и на поверхности криоосажденных матриц.

2. Получен большой массив данных о вращательной динамике метильных радикалов в матрицах различной природы, позволивших сформулировать модели ориентационного движения радикалов с использованием представлений как классической, так и квантовой динамики.

3. Получены экспериментальные свидетельства протекания некоторых астрохимически важных реакций с участием «холодных» атомов водорода в молекулярных криоосадках при температуре жидкого гелия.

4. Впервые экспериментально обнаружен эффект ЭЦР (резонанс на свободных электронах) при ВУФ облучении осажденных матриц инертных газов,

предложена модель, связывающая интенсивность эмиссии электронов с поверхностной концентрацией примесей.

Необходимо отметить, что диссертация изложена достаточно последовательно и логично (несмотря на наличие некоторых редакционных недостатков). Анализ результатов проведен на основе впечатляющего массива литературных данных (470 ссылок), что несомненно свидетельствует о высокой эрудиции автора как непосредственно в области исследования, так и в смежных областях науки.

Основные результаты отражены в 31 статье в ведущих реферируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных и рекомендованных ВАК РФ, а также двух главах в коллективных монографиях, представлены в докладах на ведущих российских и международных научных конференциях. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе Ю.А. Дмитриева имеются следующие замечания:

1. Несмотря на то, что характеристика научной новизны, научной и практической значимости работы, данная в диссертации и автореферате, в целом, обоснована и убедительна, редакция соответствующих пунктов представляется громоздкой и не вполне удачной. Так, автор начинает обзор новизны с результатов, касающихся метильных радикалов (что не отвечает порядку изложения в диссертации) и при этом перечисляет большое число результатов разной степени общности. Описание научной и практической значимости излишне перегружено подробностями (20 пунктов, сформулированных в разном стиле). Было бы полезно иметь более концентрированное и структурированное изложение.

2. При обсуждении миграции атомов водорода в матрице азота (разд. 2.2.3) автор проводит обобщенный анализ термически активируемой подвижности атомов водорода в различных инертных матрицах (преимущественно на основании литературных данных) и высказывается в пользу общей модели, предполагающей существенную роль вакансий и других дефектов решетки. В пользу таких представлений действительно имеются косвенные аргументы, однако степень их универсальности не ясна. Следует отметить, что, например, в ксеноне, отжиг матрицы не оказывает существенного влияния на кинетику гибели атомов

водорода, захваченных в междоузельных положениях, и характерные значения энергии активации гибели атомов водорода вблизи 40 К хорошо воспроизводятся многими группами при различных методах генерации. В этих условиях «дефектный механизм» может представлять побочный канал. Вероятно, окончательное решение вопроса требует построения более совершенных теоретических моделей.

3. В разделе 4.5 излагаются результаты экспериментов по моделированию некоторых астрохимических процессов с участием холодных (тепловых) атомов водорода, в частности, в связи с реализацией «метанольной астрохимической цепочки» - одной из важнейших в лабораторной астрохимии. Представлены весьма нетривиальные и интересные наблюдения, однако некоторые утверждения и выводы автора нельзя признать бесспорными. Так, на стр. 228-229 дается критика ранних ЭПР спектроскопических данных, свидетельствующих о протекании реакций тепловых атомов водорода с молекулами CO. Однако следует отметить, что такие реакции гидрирования CO с образованием HCO в матрицах аргона, криптона и ксенона наблюдались во многих работах с помощью ИК-спектроскопии (см., например, Lundell et al., *Chemistry: A European Journal*, 2001, **7**, 1670; Saenko & Feldman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 32503; Ryazantsev et al., *Spectrochimica Acta A*, 2017, **187**, 39), причем в последней работе фиксировались многократные циклические превращения HCO/CO в аргоне в результате фотолиза (распад HCO на H и CO) и термического отжига (восстановление HCO при 20 К, в согласии с ранними данными Адриана). Во всех этих случаях речь, вероятно, идет об атомах H, захваченных в междоузельные положения, однако ссылка на «избыточную энергию» таких атомов не вполне понятна в рассматриваемой шкале барьеров (энергии нулевых колебаний несопоставимо ниже). Далее, предложенная схема синтеза метанола с последующим распадом на CH₃ и OH недостаточно убедительна, поскольку отсутствуют ключевые интермедиаты, в частности, радикал CH₂OH, который может возникать как непосредственно при гидрировании H₂CO, так и при туннельной изомеризации CH₃O, не стабилизирующегося в матрице. Следует отметить, что косвенные свидетельства образования радикала CH₂OH при термическом гидрировании формальдегида в аргоне были получены в уже упомянутой работе (Saenko & Feldman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**,

32503), тогда как образования метильного радикала в этих условиях не наблюдалось. Вероятно, для верификации механизма следует провести исследования с использованием комбинации методов ЭПР и ИК-спектроскопии, что позволит наблюдать все интермедиаты цепочки.

Отмеченные замечания и недостатки носят дискуссионный характер, не влияют на высокую положительную оценку диссертационной работы и ни в коей мере не снижают научной и практической значимости проведенных исследований.

Рецензируемая работа носит междисциплинарный характер, но при этом соответствует паспорту специальности 01.04.04 – физическая электроника в части исследований физических явлений в твердотельных микро- и наноструктурах, молекулярных структурах и кластерах, а также эмиссионных явлений.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение крупной научной проблемы стабилизации и динамики примесных парамагнитных частиц в классических и квантовых криоконденсатах, имеющей большое значение для развития различных областей физики. Считаю, что автор диссертации Дмитриев Юрий Анатольевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Заведующий лабораторией химии высоких энергий
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
доктор химических наук
профессор

Фельдман В.И.

25 марта 2019 г.

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3
Телефон: +7(495) 939-48-70
E-mail: feldman@rc.chem.msu.ru

Утверждаю:
И.О. Декана Химического факультета
МГУ им. М. В. Ломоносова,
чл.-корр. РАН

Калмыков С.Н.