

ОТЗЫВ

официального оппонента Хмеленко Владимира Васильевича
на диссертацию Дмитриева Юрия Анатольевича
«Динамика частиц на поверхности и в объеме пленок
ван-дер-ваальсовых криоосадков: фотоэлектроны, легкие атомные и
молекулярные примеси»,
представленную в диссертационный совет Д 002.205.03
при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.04 – физическая электроника

Диссертационная работа Ю. А. Дмитриева посвящена экспериментальному радиоспектроскопическому исследованию процессов в тонких пленках ван-дер-ваальсовых криоосадков. В качестве методов выбраны высокочувствительные электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и электронный циклотронный резонанс (ЭЦР). В диссертации рассмотрен широкий круг вопросов в области матричной изоляции радикалов, низкотемпературных химических реакций, распространения и релаксации электронных возбуждений в диэлектрических пленках. Исследование криоконденсатов с помощью легких парамагнитных зондов и изучение электронной фотоэмиссии из криокристаллов в вакуум, выполненные в диссертационной работе, позиционируют эту работу в таких **актуальных** направлениях, как исследование наноразмерных систем и систем пониженной размерности, обнаружение влияния ограниченной геометрии на фазовые переходы, оценка туннельных эффектов в трансляционной и вращательной подвижности квантовых частиц, обнаружение поверхностных явлений и условий, определяющих эмиссию электронов из диэлектрических пленок, обнаружение и изучение низкотемпературных подбарьерных химических реакций, определение условий получения больших концентраций стабилизированных радикалов. Необходимо отметить, что при широком круге

задач, выполненных в диссертации Ю. А. Дмитриева, исследование носит цельный и законченный характер. Это обусловлено взаимосвязью процессов и явлений, протекающих в ван-дер-ваальсовых пленках, осаждаемых из плазмы холодного открытого газового разряда. Несомненны **научная и практическая значимость** полученных автором результатов и выводов. Подробное исследование квантового ротатора CH_3 дает большой экспериментальный материал для построения теории вращательного движения молекул в твердых телах от одномерного до трехмерного и при условии различных по величинам комбинаций статического и флуктуационного взаимодействий молекулы с матричным окружением. Обнаружение и изучение подбарьерных химических реакций, связанных с образованием радикалов HCO , CH_3 , C_2H_5 является значимым вкладом в построение астрофизической модели образования органических молекул в условиях темных холодных межзвездных облаков. Астрофизическую, в частности, направленность имеет исследование мест захвата атомарного водорода в отвердевших газах поскольку позволяет построить модели диффузии атомарного водорода внутрь мантий пылевых зерен. Изучение электронной фотоэмиссии из твердого Ne дало важные сведения для создания и совершенствования детекторов излучения в области вакуумного ультрафиолета и ближнего рентгеновского диапазона на основе отвердевших инертных газов – материалов с наибольшей шириной запрещенной зоны.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Содержание работы изложено на 383 страницах текста, включает 140 рисунков, 31 таблицу и список из 470 библиографических ссылок. Результаты диссертации полностью и своевременно опубликованы в 33 работах, включающих 31 статью в журналах, включенных ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов и две главы в двух монографиях. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Во **Введении** обоснована актуальность исследований, сформирована цель работы, отмечена новизна, научная и практическая значимость результатов,

сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Раздел, посвященный актуальности работы, содержит ссылки на наиболее значимые результаты в современной литературе по представленной теме и может рассматриваться, как краткий обзор современного состояния исследований ван-дер-ваальсовых криоосадков различными методами. В дальнейшем в каждой из глав и в отдельных параграфах дан подробный обзор текущего состояния исследований в соответствующей области.

В **первой главе** кратко изложено обоснование выбора метода создания образцов со стабилизированными радикалами осаждением из газовой фазы. В первом параграфе дан обзор и систематизация известных из литературы основных подходов, применявшихся при использовании метода осаждения. При этом, измерительные методики не были ограничены радиоспектроскопией. Во втором параграфе приведена схема основного узла разработанной экспериментальной установки, включающего в себя СВЧ-резонатор спектрометра ЭПР и систему подачи газов к низкотемпературной подложке. Дано описание остальных узлов экспериментального оборудования. Материал этих двух параграфов позволяет, в частности, убедиться в обосновании оригинальности экспериментальной установки и ее отличительных черт, перечисленных в конце главы.

Вторая глава посвящена исследованию атомов H и D в отвердевших газах. На примере суперсверхтонкого взаимодействия стабилизированного атомарного водорода в матрице Xe продемонстрирован большой динамический вклад нулевых колебаний подвижных атомов водорода в параметры их спектров ЭПР. Представлена экспериментальная оценка коэффициента переноса заряда с ксенона на водород и примеси ионной связи $\text{Xe}^+ \cdots \text{H}^-$ в зависимости от расстояния между атомами. Ожидается, что полученные результаты как по динамическому вкладу, так и по вкладу ионной структуры помогут понять причину совершенно неудовлетворительного состояния теоретического расчета константы СТС для атомарного водорода в твердом Xe. Представлены полученные в работе экспериментальные данные по ЭПР

атомов водорода в матрицах N_2 , Kr, H_2 , D_2 . Показано, что атом водорода является чувствительным парамагнитным зондом изменения геометрии ближайшего матричного окружения при его преобразованиях между различными термодинамическими состояниями неравновесной кристаллической решетки. Зарегистрированные и изученные спектры ЭПР H и D в твердом D_2 позволили обосновать модель захвата части атомов в одномерных дефектах решетки матрицы, в которых эти примесные атомы являются подвижными. В рамках этой модели могут быть объяснены известные из литературы аномальные водородные центры ЭПР в твердых матрицах молекулярных изотопов водорода и наблюдавшиеся впервые, в частности, в D_2 , более пятидесяти лет назад.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты и анализ спектров ЭПР атомов N в ван-дер-ваальсовых матрицах. В отличие от атомарного водорода, более тяжелые стабилизированные атомы азота являются неподвижными частицами, а их спектры ЭПР не осложнены динамическими эффектами. С другой стороны, являясь следствием конфигурационного взаимодействия электронных оболочек, ненулевая плотность электронов на ядре атома азота приводит к большой чувствительности относительного матричного сдвига константы СТС к матричному окружению, а электронный спин, $S=3/2$, обуславливает дополнительное расщепление линий ЭПР. В главе изучено влияние матрицы на сдвиги константы СТС и g -фактора, обоснована возможность прямого механизма спин-решеточной релаксации атомов H и N в твердых молекулярных газах, исследован процесс захвата атомов в матрице при конденсации из газовой фазы и выявлен вклад поверхностной диффузии частиц в достигаемую концентрацию стабилизированных радикалов. Следует отметить, что именно с атомарным азотом связаны известные из литературы наблюдавшиеся рекордные концентрации матрично-изолированных радикалов.

Четвертая глава является самой большой по представленному объёму экспериментального материала, его систематизации, анализу и выдвигаемым моделям. В главе изучено ориентационное движение протонированных и

дейтерированных метильных радикалов в разнообразных ван-дер-ваальсовых матрицах, включая не только замороженные газы (атомарные и молекулярные), но и меланофлогит – клатрат SiO_2 . Выявлен сложный характер этого ориентационного движения с сильно различающимися скоростями туннелирования при низких температурах вокруг различных осей симметрии молекулы. Установлена связь характера вращательного движения радикала со структурой матрицы и ориентационным движением матричных молекул. Отдельный параграф посвящен низкотемпературным подбарьерным реакциям с участием атомов водорода, метильных и этильных радикалов. Продемонстрирован возможный вклад этих реакций в формирование углеводородной составляющей тёмных межзвездных облаков.

В пятой главе представлены результаты исследования эмиссии электронов из криоосадков, находящихся под действием вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения открытого безэлектродного разряда в инертных газах. Показано, что стандартный ЭПР спектрометр может быть эффективно использован для регистрации циклотронного резонанса свободных фотоэлектронов (ЭЦР), эммитированных с поверхности криоосадка в вакуумный объём СВЧ-резонатора спектрометра. Исследование сосредоточено на свойствах твердого неона. Доказано, что при введении примесей в осаждаемый Ne, на интенсивность сигнала ЭЦР и, следовательно, на эффективность эмиссии электронов влияют в первую очередь поверхностные, а не объёмные примеси. Установлено также, что в чистом Ne фотовыход электронов определяется структурой поверхности образца.

В Заключение перечислены основные результаты работы.

Надежность и достоверность полученных результатов подтверждается согласием измеряемых параметров с расчетными значениями, хорошим совпадением экспериментальных спектров с расчетными спектрами, полученными при использовании выдвинутых моделей, подтверждением экспериментальных данных известными из литературы результатами других исследовательских групп.

Научная новизна работы состоит как в обнаружении большого количества новых парамагнитных центров и явлений, так и в предлагаемых моделях и механизмах, описывающих эти процессы и явления. Перечислим только некоторые из них. Впервые получены и исследованы методом ЭПР атомы D в Хе осаждением из газовой фазы, атомы H и D в N₂, радикалы CH₃ в матрицах CO и N₂O. Впервые наблюдался синглетный низкотемпературный ЭПР спектр радикалов CD₃ в твердых H₂, D₂, Ne. Впервые наблюдались аксиальная анизотропия тензора СТС атомарного водорода в ван-дер-ваальсовых твердых телах и анизотропия тензора ширины линии стабилизированного метильного радикала. На примере CH₃ впервые исследована ориентационная и трансляционная подвижность гостевой молекулы в порах меланофлогита. Впервые обнаружено и изучено влияние поверхностных примесей на электронную эмиссию из твердых инертных газов в вакуум. Впервые показано, что термализованные при гелиевых температурах атомы H (D) и молекулы CO вступают в туннельную химическую реакцию с образованием формильных радикалов HCO (DCO). Выдвинута и обоснована модель сложного ориентационного движения стабилизированных метильных радикалов.

К работе имеются замечания.

1. В первой главе дано достаточно подробное описание экспериментальной методики и экспериментальной установки, однако, приведена единственная схема. Несмотря на то, что она относится к ключевому узлу, связанному с формированием образца и проведением измерений, все же было бы полезно дать общую поблочную схему установки и, более подробно, - схему системы очистки, подготовки и напуска газов и их смесей.

2. По мнению оппонента несколько странно смотрится параграф 3.4 главы 3. Это единственный «структурированный» параграф, посвященный основным результатам и выводам главы. «Структурированность» его в том, что кроме результатов и выводов, в параграфе изложен критический анализ современного состояния исследований по диффузии ортомолекул H₂ в твердом водороде и их орто-пара конверсии, стимулированной парамагнитными

примесями. Обосновано применение спектроскопии ЭПР неподвижного в твердом H_2 радикала для изучения изменений в локальной скорости диффузии орто- H_2 близи примеси. Подобный подход несомненно представляет интерес, однако эта часть больше похожа на заявку по научному проекту.

3. Как уже отмечалось, глава 4, посвященная исследованию метильных радикалов, оказывается самой объемной и насыщенной экспериментальным и теоретическим материалом. При начале чтения этой главы не вполне понятна логика разделения по параграфам – объединено ли изложение результатов общностью свойств матриц или общими эффектами в спектрах ЭПР метильных радикалов. Упомянем также то, что в этой же главе рассмотрены низкотемпературные подбарьерные химические реакции, которые, возможно, следовало бы рассмотреть в отдельной главе. С учетом сказанного и при объединении изложения в одной главе, следовало бы во введении к этой главе кратко описать ее структуру.

Данные замечания не являются принципиальными и ни в коем случае не ставят под сомнение ценность работы, не снижают обоснованность научных положений и выводов, представленных в диссертации. Результаты изложены последовательно, четко, соотнесены с современным состоянием исследований в области науки, к которой относится диссертационная работа. Все результаты диссертации, несомненно, вносят значительный вклад в науку, опубликованы в авторитетных научных журналах, включая ведущие международные журналы. Они были представлены на многих международных конференциях. Работа является цельным и законченным исследованием. Автореферат диссертации правильно и достаточно полно отражает ее содержание.

В целом, диссертационная работа «Динамика частиц на поверхности и в объеме пленок ван-дер-ваальсовых криоосадков: фотоэлектроны, легкие атомные и молекулярные примеси» представляет собой научное исследование, выполненное на самом высоком уровне, и соответствует критериям II раздела постановления «О порядке о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительства РФ № 842 от 24.09. 2103 г., предъявляемым к докторским

диссертациям. Ее автор, Дмитриев Юрий Анатольевич, несомненно, заслуживает присвоения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Официальный оппонент, Хмеленко Владимир Васильевич,
доктор физико-математических наук,
научный сотрудник Texas A & M University,
Department of Physics and Astronomy,
College Station, Texas 77843, USA
phone: +19794587943
e-mail: khmel@physics.tamu.edu

Дата