

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Хатымовой Ляйсан Зявдатовны «Взаимодействие резонансных состояний и время жизни отрицательных молекулярных ионов в газофазных процессах присоединения медленных электронов к полиароматическим соединениям и TCNQ», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность работы. Из автореферата диссертации Хатымовой Ляйсан Зявдатовны следует, что ее работа посвящена интересной и актуальной теме - изучению механизмов взаимодействия электронов низкой энергии (0-15 ЭВ) с рядом полиароматическим соединений и молекулами TCNQ методом масс-спектрометрию отрицательных ионов (МСОИ) с резонансным захватом электронов (РЗЭ). В наиболее чистом виде электронно-молекулярные взаимодействия проявляются в газовой фазе для изолированных молекул. Эти взаимодействия играют важную роль в земной ионосфере, в низкотемпературной плазме, ионосфере, лазерах, в ионно-молекулярных и биологических реакциях, фотосинтезе и в радиационной химии. Особое внимание в работе уделено изучению долгоживущих отрицательных молекулярных ионов (ДОМИ). Именно ДОМИ играют важную роль в современных инновационных технологиях производства солнечных батарей и запоминающих устройств. Не случаен выбор основного объекта исследования - молекулы тетрацианохинодиметана (TCNQ). В последнее время активно развивается молекулярная электроника, где в качестве отдельных электронных устройств (диодов, транзисторов и т. п.) пытаются использовать одиночные молекулы, что позволяет надеяться на максимальную миниатюризацию электронных приборов. Молекулы TCNQ и дурохинона считаются перспективными для использования в молекулярной электронике.

Главная цель работы - установление возможных механизмов образования ненулевых ДОМИ в процессах РЗЭ молекулами TCNQ и ПАУ, как показано в основном содержании работы, была достигнута. Выводы приведенные в заключении обоснованы и впечатляют доверие.

Одно из важных и интересных достижений Ляйсан - регистрация слабого триплетного поглощения TCNQ при 1,96 - 1,85 эВ при использовании растворителей с тяжелым атомом (Br). Также следует отметить как значительное достижение смелый вывод о том, что большое время жизни ОМИ TCNQ и ПАУ в резонансных максимумах, лежащих по энергии выше первого триплета материнской молекулы, обусловлено смешением состояний одной симметрии с вкладом долгоживущего иона основного состояния. Здесь фактически предлагается новый оригинальный механизм увеличения времени жизни ДОМИ.

Замечания по содержанию и оформлению автореферата:

1. В первом предложении автореферата на стр.3 утверждается, что отрицательные ионы известны еще с начала 20 века Представляется, что ОИ, например, в солях (Cl^- , Br^- , $RCOO^-$ и др.), были известны уже Фарадею и Аррениусу.
2. На стр. 4 говорится о концентрации избыточной энергии в основном на одной из колебательных мод многоатомной молекулы "(на координате реакции)". Чем выделяется в молекуле координата реакции? Могут ли сразу возбуждаться 2 или больше мод?
3. На стр. 11 говорится об орбитали № 53 на Рисунке 2в. Видимо это опечатка. На рис. 2 фигурирует орбиталь 52, которая и является НВМО.
4. Непонятно, как образуются отрицательные ионы в растворах TCNQ с поглощением при 1,45 эВ в отсутствии явных доноров электрона (см. рис. 1). В подписи к рис. 1 также

говорится и о полосе поглощения (при 2,5 эВ) отрицательного иона циклического димера - откуда взялся этот димер? К сожалению, полный электронный спектр аниона TCNQ в растворе в автореферате не приводится и не обсуждается. Мое твердое убеждение - молекула этанола с потенциалом ионизации 10,47 эВ не может отдать электрон молекуле TCNQ со сродством к электрону 2,8 эВ.

Приведенные выше замечания не снижают ценности и полезности работы Ляйсан, и не портят общее положительное впечатление от автореферата Хатымовой.

Заключение. Обсуждаемое исследование проведено на высоком научно-методическом уровне с применением современных экспериментальных (МСОИ РЗЭ, электронная спектроскопия, ФЭС) и расчетных методов (TDB3LYP/6-311+G и TDB3LYP/6-311+G(d,p), что гарантирует достоверность полученных данных. Полученные результаты имеют теоретическое и практическое значение. Работа хорошо апробирована - ее результаты докладывались на многочисленных конференциях (15 тезисов) и опубликованы в зарубежных (5 статей) и отечественных (4 статьи) журналах. Автореферат адекватно отражает содержание работы, а сама диссертация отвечает требованиям п. 9 –11 и п. 13, 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, что докторант Хатымова Ляйсан Зиявдатовна несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Шишлов Николай Михайлович, кандидат химических наук (02.00.04 - Физическая химия), ведущий инженер лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского института химии

Почтовый адрес: Россия, 450096, г. Уфа, ул. Шафиева д. 33, кв. 72
Телефон: 89173981920
E-mail: shishlov@anrb.ru

Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН)

Почтовый адрес: Россия, 450054, г. Уфа, Проспект Октября, 71
Телефон/факс: (347) 235-55-60, 235-60-66
E-mail: chemorg@anrb.ru
Сайт: <http://w3.chem.anrb.ru/>

Я, Шишлов Николай Михайлович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой докторской комиссии 24.2.479.04, и их дальнейшую обработку.

Шишлов Николай Михайлович



15 мая 2025 г.

Подпись Н. М. Шишлова заверяю

Ведущий специалист по кадрам УФИЦ РАН

С. П. Саттарова

