

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и инновационной  
работе Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Уфимский государственный нефтяной  
технический университет», доктор  
технических наук, профессор Ильдус  
Гамирович Ибрагимов



« 25 » \_\_\_\_\_ 2025 г.

### О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», на диссертационную работу Хатымовой Ляйсан Зявдатовны на тему «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.

Рассмотрев диссертационную работу Хатымовой Л.З. «Взаимодействие резонансных состояний и время жизни отрицательных молекулярных ионов в газофазных процессах присоединения медленных электронов к полиароматическим соединениям и TCNQ» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее.

#### **Актуальность темы исследования**

В развитии науки о резонансных процессах взаимодействия молекул органических соединений с медленными электронами, протекающих с образованием временно-живущих отрицательных молекулярных ионов, одной из актуальных проблем является поиск причин большого времени жизни тех из них, которые образуются в электронно-возбужденных состояниях при электронной энергии большей, чем нулевая – при  $E_{эл} > 0$  (в области энергий, которая далее именуется как «надтепловая»). Электронно-возбужденные отрицательные молекулярные ионы обладают, как правило, малым временем жизни, и образование среди них долгоживущих является необычным явлением, требующим своего объяснения. И если для ионов этого типа, стабильных относительно первого триплета материнской молекулы ( $T_1$ ),

ранее была предложена теория спинового запрета, которая в данном случае решала проблему, то причины большого времени жизни высокоэнергетичных ионов, образующихся по энергии выше  $T_1$ , оставались неясными. Выявление этих причин и составило главную задачу работы. Для достижения цели, поставленной в работе, использованы экспериментальные методы: масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов, фотоэлектронная спектроскопия и ультрафиолетовая спектроскопия (УФ). Широко применялись также теоретические методы, основанные на современных квантово-химических расчетах, с помощью которых проведена интерпретация всего комплекса экспериментальных данных, характеризующих как нейтральные молекулы, материнские по отношению к исследуемым ионам, так и сами ионы. Результаты работы важны для более глубокого изучения физических принципов, управляющих резонансными процессами захвата электронов молекулами с образованием отрицательных ионов в газовой фазе, протекающих в условиях однократных столкновений, когда выделяется единичный акт взаимодействия молекулы с электроном, не замаскированный воздействием среды. Полученные результаты весьма существенны также для понимания эффектов, связанных с участием долгоживущих отрицательных молекулярных ионов в устройствах и объектах, используемых на практике. В частности, разделение долгоживущих ионов на стабильные и нестабильные относительно первого триплета материнской молекулы существенно для установления роли спинового запрета в процессах переноса заряда в высокотехнологичных устройствах молекулярной электроники нано-размерного масштаба.

Диссертационная работа изложена на 130 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 130 наименований; содержит 70 рисунков и 14 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и решаемые задачи, определена научная новизна, практическая значимость результатов исследования, представлены научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен обзор научной литературы, в котором суммирована информация обо всех известных на сегодняшний день механизмах образования отрицательных молекулярных ионов ( $M^-$ ), которые реализуются в процессах резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами. Значительная часть обзора посвящена долгоживущим отрицательным ионам, регистрируемым в надтепловой области энергий, где, согласно принципам РЗЭ, ионы  $M^-$  не должны обладать большим временем

жизни. Приводятся подробные сведения обо всем массиве экспериментальных данных, касающихся таких ионов и соответствующих соединений, что приближает указанный раздел к категории полноценного справочного материала по данной теме. Изложена история первых, уникальных экспериментов, выполнявшихся в этой области. Даны структуры соединений, молекулы которых обладают свойством продуцировать надтепловые ионы  $M^-$ , регистрируемые в эксперименте непосредственно, указаны энергии образующихся при этом резонансных состояний, описан характер расположения таковых на шкале энергии и соотношения их интенсивностей. Отмечена связь этого необычного для РЗЭ явления с электронным строением молекул, с такими его характеристиками, как энергия ионизации материнской молекулы, ее сродство к электрону, вертикальное и адиабатическое.

Отдельная, часть обзора литературы посвящена существующим на сегодняшний день концепциям, объясняющим причины появления долгоживущих ионов при надтепловых энергиях захваченного электрона. Для каждой концепции отмечена граница применимости. В частности, для спинового запрета, используемого во многих работах других авторов, указано ограничение, связанное с соотношением энергий «проблемного» резонансного состояния и первого триплета материнской молекулы.

В итоге, на основании обзора литературы, представленного в первой главе, сделан вывод о необходимости поиска новых, дополнительных принципов, объясняющих образование надтепловых долгоживущих ионов, причем, в самых разнообразных областях электронной энергии процесса РЗЭ, включая энергетический диапазон, расположенный выше первого триплета. Полученный вывод обозначил проблему, решаемую в диссертационной работе, позволил четко сформулировать ее цели и задачи.

Следует отметить высокое качество этого раздела работы, определяемое достаточным объемом, последовательностью и глубиной изложения проанализированного материала.

**Во второй главе** описана экспериментальная техника, использованная в работе – масс-спектрометр, предназначенный для регистрации отрицательных ионов в резонансном режиме, и спектрофотометр ультрафиолетового и видимого диапазонов. Рассмотрена методика регистрации синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний материнских молекул в спектрах оптического поглощения, приведены данные о методах проведения квантово-химических расчетов. В работе использовались опубликованные данные по фотоэлектронной спектроскопии.

**В третьей главе** представлено исследование электронного и пространственного строения нейтральных молекул, материнских по отношению к исследованным ионам, что послужило важным звеном работы, необходимым для решения следующей задачи – установления механизмов образования ионов, регистрируемых в спектрах РЗЭ, включая долгоживущие ионы при надтепловых энергиях. Для этого первоначально получена информация об орбиталях материнской молекулы, как о главных участниках формирования резонансных состояний. Кроме того, поскольку среди механизмов резонансного захвата имеются такие, которые связаны с электронным возбуждением, с помощью УФ спектроскопии оптического поглощения и DFT расчетов электронных спектров получены данные о синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояниях материнских молекул, включая их энергии и электронные конфигурации. Предварительно полученные данные о молекулярных орбиталях материнских молекул использованы также и для интерпретации самих УФ спектров. Рассматривались соединения, образующие долгоживущие  $M^-$  в нескольких максимумах: TCNQ, перилен, тетрацен и пентацен. Для сравнения изучено электронное строение пирена, который не продуцирует долгоживущих  $M^-$  при надтепловых энергиях. Причины того, что пирен отличается по своим свойствам от других изученных соединений, изложены в главе IV.

**В четвертой главе** рассматривалась проблема надтепловых долгоживущих  $M^-$ , регистрируемых в спектрах РЗЭ. Для ионов  $M^-$ , образующихся при  $E_{эл} < E(T_1)$ , подтверждена концепция спинового запрета, предложенная ранее другими авторами. Большое время жизни ионов, наблюдаемых при  $E_{эл} > E(T_1)$ , получило объяснение в настоящей работе. Для этого первоначально выполнена интерпретация полных спектров РЗЭ всей области  $E_{эл} = 0 - 15$  эВ, где резонансные состояния отнесены к известным механизмам захвата электрона и определены электронные конфигурации соответствующих ионов  $M^-$ . Полученные данные послужили основой для определения природы надтепловых долгоживущих  $M^-$ , регистрируемых при  $E_{эл} > E(T_1)$ . Показано, что увеличение времени жизни иона  $M^-$ , образующегося при  $E_{эл} > E(T_1)$ , происходит за счет квантово-механического смешения его электронного состояния с состоянием другого, долгоживущего иона, образующегося при  $E_{эл} = 0$ . Сформулирован вывод, что в пирене в области надтепловых энергий отсутствуют резонансные состояния, имеющие одну симметрию с нулевым долгоживущим, а первый ион со спиновым запретом лежит по энергии выше первого триплета, что не позволяет этому иону



образоваться. Таким образом, отсутствие в пирене долгоживущих ионов  $M^-$  в надтепловой области объяснено двумя указанными факторами.

**В Заключение** сформулированы основные полученные результаты и выводы, которые полностью соответствуют целям и задачам работы.

**Оформление диссертации и автореферата** соответствует установленным требованиям и правилам ВАК. Автореферат отражает содержание диссертационной работы, полученные экспериментальные и теоретические результаты.

**Научная новизна полученных результатов:**

1. Предложен механизм увеличения времени жизни отрицательного молекулярного иона, образующегося при  $E_{эл} > 0$ , основанный на смешении разных электронных состояний иона одной симметрии, одно из которых – основное электронное состояние с большим временем жизни.

2. С помощью УФ спектроскопии оптического поглощения, при использовании растворителей с тяжелым атомом (Br), высокой концентрации исследуемого вещества и кюветы с большой длиной оптического пути зарегистрирован первый триплет TCNQ при 1,96 эВ, энергия которого ранее не была известна, но была востребована ввиду широкого применения TCNQ в молекулярной электронике и при изучении процессов РЗЭ.

**Достоверность результатов, проведенных соискателем исследований**, подтверждена использованием экспериментальных методик, разработанных для получения масс-спектров отрицательных ионов и УФ спектров оптического поглощения, теоретических методик, предназначенных для проведения современных квантово-химических расчетов, воспроизводимостью результатов изучения электронного и пространственного строения молекул и отрицательных ионов, публикацией в 24 работах, из которых 5 статей в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus, 4 статьи в отечественном издании, которое входит в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RSCI), 15 работ в трудах международных и всероссийских конференций. Достоверность подтверждена также представлением результатов, составивших основу диссертационной работы, на Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2010 – 2019 гг.), Всероссийском Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе 2012 г., 2013 г., 2018г.), на конференции в Уфе 2019 г., на семинарах, проводимых в институтах Уфимского научного центра РАН и в ВУЗах Уфы.

## **Теоретическая и практическая значимость результатов, полученных автором диссертации**

В диссертационной работе получены новые теоретические знания о временах жизни отрицательных молекулярных ионов, образующихся в автоионизационных состояниях в газофазных процессах резонансного захвата молекулами медленных электронов, о механизме задержки автоотщепления добавочного электрона от ионов, обусловленном квантово-механическим смещением электронных состояний. Практическая значимость обусловлена возможностью использовать результаты в области молекулярной электроники, функционирующей на уровне взаимодействия электрона с одиночной молекулой, где перенос электрона и время его пребывания на элементах устройства имеют общие черты с процессами газофазного резонансного захвата.

## **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Полученные в работе результаты и выводы могут в дальнейшем найти использование

- в научных исследованиях, связанных с созданием новых соединений для применения в молекулярной электронике нано-размерного масштаба, проводимых в Московском физико-техническом институте, Уфимском университете науки и технологий, в Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН и других;

- в образовательном процессе в составе специальных курсов в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, в Санкт-Петербургском государственном университете, в Башкирском государственном педагогическом университете им. М. Акмуллы, в Уфимском государственном нефтяном техническом университете и других.

### **По работе имеется ряд замечаний.**

1. На с.25 диссертации приведено: «Азобензол образует ДОМИ при  $E_{эл} = 0$  и 0,95 эВ (Рисунок 1.28). **Его изомеры – азоксибензолы** также демонстрируют ДОМИ в надтепловой области энергий. Например, **молекула *m*-аминоазобензола** – при  $E_{эл} = 0; 1,1$  эВ (Рисунок 1.29)» (выделено авторами отзыва). Однако, азобензол и азоксибензолы не являются изомерами, а *m*-аминоазобензол (правильнее было бы назвать его по-русски *m*-аминоазобензолом) – не изомер, а замещенное производное самого азобензола.

2. Соискателем использованы основные базисные наборы 6-31G и 6-311G. Возможно, что с помощью диффузных функций, можно получить более адекватное описание анионов.

3. Соискатель отмечает, что используемый метод B3LYP, несмотря на все его достоинства, завышает абсолютные значения энергий ЗМО на величину  $\sim 2$  эВ. Остается неясным, почему проигнорирован негибридный функционал PBE, который не обладает этим свойством.

4. На с. 77 диссертации приводятся данные об «использовании перилена в качестве **оптически активного центра** в материалах, применяемых для создания оптоэлектронных устройств» (выделено авторами отзыва). Неясно, что имеется в виду: молекула перилена, как известно, ахиральна.

5. Список литературы оформлен не единообразно: где-то даются полные названия журналов, а где-то – сокращенные, причем речь – об одних и тех же журналах (ссылки 47, 48, 81 и 87, а также 84 и 89), большинство названий журналов указано обычным шрифтом, но некоторые (70) – курсивом. Встречаются опечатки (ссылка 54), в ряде случаев (63, 71, 100) в ссылках на журнальные статьи указывается название соответствующего издательства, но не на все.

**Заключение.** Диссертационная работа Хатымовой Ляйсан Зявдатовны «Взаимодействие резонансных состояний и время жизни отрицательных молекулярных ионов в газофазных процессах присоединения медленных электронов к полиароматическим соединениям и TCNQ», соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно пунктам:

1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

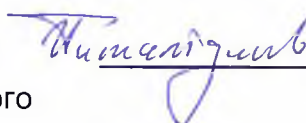
Диссертационная работа Хатымовой Ляйсан Зявдатовны «Взаимодействие резонансных состояний и время жизни отрицательных молекулярных ионов в газофазных процессах присоединения медленных электронов к полиароматическим соединениям и TCNQ» отвечает требованиям п. 9–11 и п. 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор

представленной работы Хатымова Ляйсан Зявдатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовлен д.х.н., профессором Кантором Е.А.

Диссертация и отзыв обсуждены на заседании кафедры «Физика» (Протокол № 9 от 14 апреля 2025 г.)

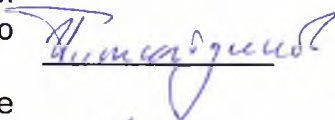
Заведующий кафедрой «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», член-корр. АН РБ, доктор физико-математических наук, профессор Ильяс Кадирович Гималтдинов

 18 апреля 2025г.

Профессор кафедры «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» доктор химических наук, профессор Евгений Абрамович Кантор

 18 апреля 2025г.

Я, Гималтдинов Ильяс Кадирович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.479.04, и их дальнейшую обработку



Я, Кантор Евгений Абрамович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.479.04, и их дальнейшую обработку



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)

Адрес организации: 450064, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

Тел.: +7(347) 242-03-70

E-mail: info@rusoil.net

Сайт: rusoil.net

Подписи член-корр. АН РБ, д.ф.-м.н., проф. И.К. Гималтдинова и д.х.н., проф. Е.А. Кантора заверяю

Начальник Отдела по работе с персоналом УГНТУ

 Ольга Анатольевна Дадаян

