

ОТЗЫВ
официального оппонента Буряка Алексея Константиновича
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

Актуальность темы диссертации

Актуальность выбранной темы подтверждается необходимостью дальнейшего изучения взаимодействия медленных электронов с молекулами, когда происходит рассеяние электронов на молекулах разного рода – упругое или неупругое. Последнее часто сопровождается образованием отрицательных ионов, которые являются важным продуктом электрон-молекулярных взаимодействий, участвуют во многих физико-химических процессах – в биологических и ионно-молекулярных, в фотосинтезе, в радиационной химии, в переносе заряда в устройствах микроэлектроники, в низкотемпературной плазме, лазерах и многих других. При этом важную роль играет такая характеристика иона, как его время жизни. Таким образом, актуальность задач, поставленных в диссертационной работе, которые обозначены как вопросы, связанные с проблемами времени жизни отрицательных ионов, не вызывает сомнений.

Содержание работы и основные научные результаты

Диссертационная работа изложена на 130 страницах и включает 70 рисунков и 14 таблиц. Диссертация содержит введение, в котором обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, четыре главы, заключение и список литературы, насчитывающий 130 ссылок.

Во *введении* обосновывается актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, определены задачи работы, отражена новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* приведен обзор литературы, посвященный экспериментальным и теоретическим данным о долгоживущих отрицательных молекулярных ионах, которые образуются в процессах резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами и характеризуются проблемами, рассмотрение которых составило цель диссертационной работы. Приведен критический обзор гипотез, предложенных разными авторами для их решения.

Проблема, на решение которой нацелена работа, состоит в следующем. Диапазон электронной энергии ($E_{эл}$) процесса РЗЭ составляет $0 - 15$ эВ, где ионы M^- образуются в автоионизационных состояниях с ограниченным временем жизни относительно автоотщепления добавочного электрона (τ_a). Величина τ_a в процессах РЗЭ лежит в области $10^{-15} - 10^{-6}$ с, где ионы M^- с временем жизни $\tau_a \sim 10^{-6}$ с считаются долгоживущими. Проблема в том, что в некоторых соединениях ионы M^- образуются с временем жизни $\tau_a \geq 10^{-6}$ с в области электронной энергии выше нулевой: при $E_{эл} \sim 0 - 4$ эВ (в «надтепловой» области энергий), в то время как, согласно принципам РЗЭ, долгоживущие ионы M^- могут образовываться только при $E_{эл} \sim 0$. Появление долгоживущих ионов M^- при $E_{эл} > 0$ – своего рода аномалия, которая требует объяснения, чему и посвящена работа.

Особо в первой главе выделен вопрос о соотношении энергий «проблемного» долгоживущего иона M^- и первого триплета (T_1) материнской молекулы, поскольку одна из концепций, объясняющих образование долгоживущих ионов в надтепловой области, которую можно считать основной на сегодняшний день, применима только для ионов, расположенных по энергии ниже T_1 . С точки зрения этой концепции некоторые ионы

надтепловой области становятся долгоживущими благодаря тому, что, образовавшись вначале в электронной конфигурации дублета ($^2M^-$), короткоживущего, как это и должно быть, переходят затем в состояние с мультиплетностью четыре ($^4M^-$) за счет интеркомбинационной конверсии. «Ион-квартет» $^4M^-$ имеет три неспаренных электрона с одинаково направленными спинами (первый ион $^4M^-$ имеет неспаренные электроны на HOMO, LUMO и на второй вакантной) и если один из электронов иона $^4M^-$ был бы просто выброшен из него, молекула осталась бы в состоянии T_1 . Но это невозможно, поскольку T_1 лежит по энергии выше иона $^4M^-$. Выше потому, что он является материнским состоянием для $^4M^-$, располагаясь выше него по энергии на величину энергии связи добавочного электрона. В результате выброс электрона из $^4M^-$ с образованием T_1 запрещен по энергии. Выброс может происходить только с образованием молекулы основного электронного состояния, а это требует инверсии спина одного из остающихся электронов, что создает, задержку электрона на ионе. В первой главе поставлен вопрос, существуют ли случаи, когда «надтепловой» пик ионов M^- образуется выше T_1 . «Квартетная» концепция к таким ионам неприменима, и для них потребовалось бы другое объяснение. На поставленный вопрос в первой главе дан положительный ответ: да, такие случаи существуют. Объяснение, чем вызвано большое время жизни соответствующих ионов, в работе найдено, что изложено в четвертой главе.

Во второй главе дано описание экспериментального оборудования, использованного в работе, в числе которого – масс-спектрометр, реконструированный для работы в режиме РЗЭ и спектрофотометр для записи спектров оптического поглощения в УФ и видимом диапазонах. Описана методика проведения квантово-химических расчетов, экспериментальные приемы, позволяющие регистрировать слабоинтенсивные полосы триплетных переходов в УФ спектрах.

Третья глава посвящена строению материнских для ионов M^- нейтральных молекул в их основном, синглетных и триплетных состояниях. Информация о молекулах необходима для интерпретации экспериментально наблюдаемых резонансных максимумов ионов M^- . С использованием квантово-химических расчетов в работе получены данные о конформации молекул и структуре электронной оболочки на уровне орбитальной картины. Триплеты и синглеты зарегистрированы с помощью УФ спектроскопии оптического поглощения, которые интерпретированы с привлечением квантово-химических расчетов электронного спектра молекулы. Сведения о триплетных и синглетных состояниях молекулы требуются потому, что они являются материнскими для электронно-возбужденных ионов M^- . Особое внимание привлекает к себе методика регистрации в УФ спектрах триплетных переходов с применением тяжелого атома (Br) в структуре растворителя, повышающего интенсивность триплетной полосы за счет эффекта интеркомбинационной конверсии. Применение этой методики позволило зарегистрировать T_1 тетрацианохинодиметана (TCNQ) при 1,96 эВ, широко применяемого в молекулярной электронике. Получена информация, важная для главного вопроса работы – о существовании долгоживущих ионов M^- , лежащих по энергии выше T_1 . Такой максимум ионов M^- в TCNQ имеется – при 3,6 эВ, что значительно выше по энергии, чем T_1 . Причины образования этого максимума рассмотрены в Главе 4, где на примере TCNQ, равно, как и других соединений предложено объяснение эффекта долгоживущих M^- , нестабильных относительно T_1 .

В четвертой главе излагается основной результат диссертационной работы, который состоит в том, что большое время жизни ионов M^- , нестабильных относительно T_1 , обусловлено квантово-механическим смешением электронных состояний «исходно-короткоживущего» иона M^- и долгоживущего иона основного электронного состояния ($^{10}M^-$), образующегося при $E_{\text{ul}} \sim 0$, обладающих одной симметрией. При смешении состояний они обмениваются свойствами, в результате чего «исходно-короткоживущий» получает прибавку к своему времени жизни. Вывод получен для TCNQ, перилена, пентацена и тетрацена – для всех рассмотренных соединений, в которых наблюдаются M^- .

лежащие по энергии выше T_1 . Сама возможность увеличения времени жизни иона M^- за счет смешения состояний с долгоживущим ранее высказывалась в литературе, но только в этой диссертационной работе теоретический принцип впервые проиллюстрирован на конкретных примерах. Для достижения этой цели в работе проведено отнесение полной картины резонансных состояний всего спектра, регистрируемого при $E_{\text{эл}} = 0 - 15$ эВ, включая короткоживущие. В результате «проблемные» получили свое место в этом общем отнесении. Отнесение полной картины РЗЭ проведено на основе двух подходов, которые дали одинаковые результаты. Один подход базируется на корреляции резонансных состояний M^- с фотоэлектронным спектром (TCNQ) и с первым синглетом (S_1) (перилен). В перилене с S_1 коррелирует резонанс при $E_{\text{эл}} = 2,5$ эВ. По энергии он выше T_1 , поскольку здесь $E(T_1) = 1,92$ эВ. На основе корреляции с S_1 этот максимум отнесен к типу межоболочечных резонансных состояний. Тот же результат получен на основе второго подхода – расчета электронного спектра иона $^{12}\text{C}M^-$. Расчет электронного спектра иона $^{12}\text{C}M^-$ дает серию резонансных состояний иона M^- , соотнесенных затем с экспериментальными. В каждом из расчетных ионов M^- имеют ту или иную электронную конфигурацию с определенным заполнением занятых и/или вакантных молекулярных орбиталей. Поскольку орбитали молекулы (и иона) были в работе предварительно изучены и их симметрии определены, была определена симметрия состояния иона M^- в каждом расчетном и, соответственно, экспериментальном резонансном максимуме. Это позволило выявить совпадение симметрий «проблемных» резонансных состояний и нулевых долгоживущих и сделать вывод об их квантово-механическом смешении, получив тем самым ответ на вопрос о причинах повышения времени жизни «изначально-короткоживущих» ионов, регистрируемых в спектрах РЗЭ выше T_1 . В работе получила подтверждение и «квартетная» концепция, выдвинутая ранее другими авторами для случая надтепловых долгоживущих ионов M^- , регистрируемых при энергиях ниже T_1 . Такие ионы также имеются в TCNQ, перилене, тетрацене и пентацене. Они также детально изучены, на основании чего отнесены к ионам типа $^4M^-$.

В **заключении** подведены итоги, обозначена суть полученных результатов и сформулированы выводы, которые показывают, что поставленные задачи решены.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы Хатымовой Л.З. «Взаимодействие резонансных состояний и время жизни отрицательных молекулярных ионов в газофазных процессах присоединения медленных электронов к полiaromaticским соединениям и TCNQ» заключается в следующем:

1. Впервые показан механизм квантово-механического смешения электронных состояний, в результате которого увеличивается время жизни нестабильных относительно первого триплета материнской молекулы отрицательных молекулярных ионов, образующихся в автоионизационных состояниях в процессах резонансного захвата электронов молекулами.

2. На основе экспериментальной методики, предложенной в работе, с помощью УФ спектроскопии оптического поглощения зарегистрирован первый триплет TCNQ при 1,96 эВ, недоступный для регистрации другими методами, но востребованный в молекулярной электронике и в исследованиях процессов РЗЭ.

Практическая значимость исследования

Результаты диссертационной работы могут применяться в области молекулярной наноэлектроники при анализе природы отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП) в электронных устройствах на основе одиночной молекулы. Возможность применения связана с тем, что формирование ОДП при переносе электрона через молекулу в электронном устройстве может быть обусловлено, во-первых, спиновым запретом за счет формирования ионов с мультиплетностью четыре, подобных газофазным. И, во-вторых, –

задержкой электрона на молекуле за счет того же смешения состояний отрицательных молекулярных ионов одной симметрии, которое, по основному результату диссертационной работы, имеет место в случае газофазной одиночной молекулы. Обе возможности описаны в двух работах соискателя в журнале Chem. Phys. Lett. за 2023 и 2024 гг.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации научных положений и практических результатов

Обоснованность научных положений, сформулированных в диссертации, обеспечена детальным подходом к анализу полученных экспериментальных данных, их интерпретацией, выполненной на основе теоретических основ использованных физических методов, применением современных квантово-химических методов расчета молекулярных систем. Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается высоким уровнем экспериментальной школы института, в котором выполнена работа (ИФМК УФИЦ РАН), применением ранее разработанных там и новых экспериментальных методик, что в итоге составило основу 24 публикаций, 5 из которых опубликованы в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 4 – в отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RSCI), 15 – в трудах международных и всероссийских конференций.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Полученные результаты могут в дальнейшем найти использование

- в научных исследованиях в области молекулярной электроники, проводимых в таких учреждениях, как Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»;

- в институтах Российской академии наук, связанных с созданием новых материалов и изучением их физико-химических свойств, таких, как Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова РАН; Институт электрофизики Уральского отделения РАН4

- в образовательном процессе в составе специальных курсов, например, в Уфимском университете науки и технологий; в Санкт-Петербургском государственном университете; в Московском физико-техническом институте.

Замечания и рекомендации по диссертационной работе

1. Представляется целесообразным дать рекомендации по аналитическому применению полученных данных об устойчивости отрицательных ионов полиароматических соединений.

2. Возможно ли перенести полученные данные об устойчивости отрицательных ионов изученных полиароматических соединений на другие полиароматические соединения.

3. Можно ли на основе комплекса методов исследований, предложенных в Вашей работе, создать метод по прогнозированию стабильности отрицательно заряженных ионов.

Оценка содержания диссертационной работы в целом

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Диссертационная работа и автореферат оформлены в соответствии установленным требованиям и правилам ВАК.

Таким образом, на основании полного анализа 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» представлена на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия, считаю, что диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу. Научная работа выполнена на высоком уровне. Содержание автореферата и опубликованных научных работ полностью отражает содержание диссертационного исследования.

Диссертация Хатымовой Л. З. является законченной научно-квалификационной работой и 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; 6) неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах; 9) элементарные реакции с участием активных частиц.

Диссертационная работа является завершенной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, 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 ее автор, Хатымова Ляйсан Зявдатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент, член-корреспондент Российской академии наук, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», доктор химических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия,
профессор по специальности
02.00.04 – Физическая химия

Буряк Алексей Константинович

«29» апреля 2025

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» г. Москва
Адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, тел.: +7 (495) 955-44-87
e-mail: dir@phyche.ac.ru
адрес официального сайта организации: phyche.ac.ru

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой Хатымовой Ляйсан Зявдатовны и их дальнейшую обработку.

Буряк А. К.

Подпись А.К. Буряка заверяю:
Секретарь Ученого совета Института
к.х.н.



Ираида Германовна Варшавская