

ОТЗЫВ

официального оппонента Акмановой Гузель Рифкатовны
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

Диссертационная работа посвящена проблеме, связанной с такой молекулярной характеристикой, как время жизни относительно автоотщепления добавочного электрона (t_a) отрицательных молекулярных ионов (M^-), образующихся в газофазных процессах резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами. Величина t_a в процессах РЗЭ варьируется в широком диапазоне – от фемтосекундных значений до микросекундных и более, где ионы с $t_a \geq 10^{-6}$ с считаются долгоживущими. В работе рассмотрены долгоживущие ионы M^- , которые в некоторых соединениях образуются при энергиях электрона ($E_{эл}$), захватываемого молекулой, выше нулевой, т.е. при $E_{эл} \approx (1 - 4)$ эВ. В терминологии РЗЭ эту область часто называют «надтепловой». Образование долгоживущих ионов M^- в надтепловой области РЗЭ представляет собой проблему, поскольку с точки зрения основ РЗЭ долгоживущие ионы M^- могут формироваться только при $E_{эл} \approx 0$. Тема исследования диссертационной работы посвящена причине появления таких ионов при $E_{эл} > 0$. Проблема является актуальной с теоретической точки зрения, поскольку, несмотря на большие усилия многих авторов, предпринятые в течение ряда лет, на сегодняшний день вопрос о природе этих ионов остается открытым. Для решения проблемы было выдвинуто несколько гипотез, но каждая из них имеет ограничения. Теория плазменных колебаний, предложенная для фуллеренов, мало применима к обычным органическим соединениям. Концепция, связанная со спиновым запретом на быстрое автоотщепление добавочного электрона, справедлива только для ионов, образующихся ниже первого триплета материнской молекулы. Тезис образования иона M^- первоначально по механизму формы с последующим переходом в ион основного электронного состояния, не охватывает область электронно-возбужденных резонансных состояний, которые, составляют значительную часть резонансных максимумов в спектрах РЗЭ. Поэтому усилия автора диссертационной работы, предпринятые для прояснения этого вопроса, вполне оправданы. Особое внимание в работе уделено

двухчастичным резонансам, образующимся в спектрах РЗЭ при энергиях электронов выше первого триплета материнской молекулы, поскольку именно такие резонансные состояния выпали из поля зрения всех концепций, предложенных ранее.

Тема диссертационной работы имеет также и прикладное значение. Изученные в ней соединения используются в молекулярной электронике благодаря своим особым физическим, оптическим и электронным свойствам, связанным со способностью молекул этих соединений присоединять к себе добавочный электрон с образованием отрицательных молекулярных ионов, которые во многом обеспечивают функции соответствующих устройств. Причем, также, как и в газовой фазе, центральным свойством этих ионов является их время жизни. Поэтому результаты, полученные в диссертационной работе, применимы при изучении электронных явлений. В частности, они оказались полезными при анализе экспериментов, проводимых с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) для измерения электрической проводимости молекул. В этих экспериментах обнаружен эффект отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП) одиночной молекулы, природа которого также в настоящее время является предметом дискуссий. В то же время, соединения, изученные в диссертационной работе (TCNQ, перилен и пентацен) обладают обоими свойствами: они образуют долгоживущие надтепловые ионы M^- в процессах РЗЭ и демонстрируют ОДП в экспериментах с использованием СТМ. Это означает, что результаты диссертационной работы позволяют выдвигать также и гипотезы о природе ОДП, что и было сделано автором в двух последних статьях (Chem. Phys. Lett., 2023 и 2024 гг.).

Содержание работы и основные научные результаты.

Объём диссертации составляет 130 страниц. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, содержащих литературный обзор, практическую часть, результаты и обсуждения, заключения с выводами, списка литературы из 130 наименований; содержит 70 рисунков и 14 таблиц.

Во введении отражена актуальность тема исследования, сформулирована цель и задачи и обозначены диссертационной работы, представлена методология исследования. Отражена история исследования отрицательных ионов. Представлен обзор концепций, объясняющие причины образования долгоживущих отрицательных молекулярных ионов.

В первой главе описаны известные механизмы образования отрицательных молекулярных ионов M^- в процессах резонансного захвата электронов молекулами с указанием тех электронных конфигураций ионов M^- , которые соответствуют каждому из механизмов. Проведен анализ

литературы, отражающий существование долгоживущих отрицательных молекулярных ионов в надтепловой области энергии, представлен критический обзор концепций, объясняющих причины образования таких ионов, сформулированы цели работы. Приведен перечень соединений, обладающих свойством образовывать долгоживущие отрицательные ионы при захвате электрона с энергиями выше нулевой.

Во второй главе представлено описание экспериментальной техники, использованной в работе, масс-спектрометра в режиме резонансного захвата электронов молекулами, предназначенного для регистрации отрицательных ионов, и спектрофотометр ультрафиолетового и видимого диапазонов. Описана методика регистрации синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний нейтральных молекул в УФ спектрах оптического поглощения. Указаны методы выполнения квантово-химических расчетов.

В третьей главе описано получение информации о нейтральных молекулах, которые являются материнскими по отношению к исследуемым ионам M^- . Первая часть информации относится к электронному строению материнской молекулы в ее основном электронном состоянии, описанному на уровне энергий и характера молекулярных орбиталей (МО). Последнее важно, поскольку именно орбитали молекулы являются главными участниками формирования резонансных максимумов ионов M^- в спектре РЗЭ. Данные о МО получены на основе квантово-химических расчетов, проведенных методами DFT. Вторая часть представляет собой сведения об электронно-возбужденных состояниях молекул – синглетных и триплетных, которая в данном случае востребована ввиду того, что синглеты и триплеты молекулы являются материнскими состояниями для многих ионов надтепловой области спектра РЗЭ. Известно, что полосы триплетных переходов в спектрах оптического поглощения слабоинтенсивны. Для их регистрации в работе разработана методика, которая позволила получить данные о триплетных переходах в исследуемых молекулах, что послужило базой при решении поставленных в работе задач. Данные о синглетных и триплетных переходах получены на основе УФ спектров оптического поглощения, которые были интерпретированы с помощью квантово-химических расчетов электронных спектров, выполненных DFT методами. Отмечено, что расчетные значения энергий переходов в УФ спектрах хорошо отражают экспериментальные данные УФ спектроскопии. То же самое относится к расчетам орбитальной структуры молекул, которые также хорошо воспроизводят фотоэлектронные спектры.

Четвертая глава посвящена долгоживущим отрицательным молекулярным ионам тетрационохинодиметана (TCNQ в англоязычной

аббревиатуре), пентацена, тетрацена, перилена и пирена которые образуются в результате резонансного захвата молекулами электронов с энергиями от 0 до 3 эВ. Пирен образует долгоживущие ионы $M^{\cdot -}$ только при $E_{эл} \approx 0$. Это соединение было выбрано для сравнения с остальными с целью определить причины отсутствия у него надтепловых долгоживущих ионов, а также получить дополнительное подтверждение справедливости концепции, касающейся причин увеличения времени жизни надтепловых ионов TCNQ, пентацена, тетрацена и перилена. Интерпретация спектров РЗЭ была проведена с использованием двух подходов. Первый базируется на корреляции резонансных состояний ионов $M^{\cdot -}$ с экспериментальными данными ФЭС (TCNQ) и УФ спектроскопии оптического поглощения (перилена). Второй основан на расчете электронного спектра иона основного состояния, который был выполнен для всех изученных соединений, включая TCNQ и перилена. Для TCNQ и перилена оба подхода дали один и тот же результат, что подтверждает правомерность расчетного метода в тех случаях, когда использовать корреляции резонансных состояний с данными ФЭС и УФ нет возможности. Проведенная интерпретация позволила получить данные об электронных конфигурациях ионов $M^{\cdot -}$. Поскольку в третьей главе была предварительно получена информация о молекулярных орбиталях, включая их симметрию, это позволило определить симметрию состояний ионов. В результате было установлено, что некоторые («проблемные») резонансные максимумы, регистрируемые выше первого триплета, совпадают по симметрии с долгоживущим ионом основного состояния. В результате их состояния претерпевают квантово-механическое смешение, они обмениваются своими свойствами и короткоживущий ион получает добавку к своему времени жизни, достаточную для дальнейших превращений, позволяющих ему стать долгоживущим и быть зарегистрированным. Это является основным результатом диссертационной работы. В работе также показано, что наиболее интенсивные пики ионов, образующихся по энергии ниже первого триплета, полностью отвечают их отнесению к ионам с мультиплетностью четыре ($^4M^{\cdot -}$), которые обладают спиновым запретом на быстрое автоотщепление добавочного электрона, как это было ранее получено другими авторами для других соединений. В пирене в области надтепловых энергий отсутствуют резонансные состояния одной симметрии с основным. При этом первое (нижнее по энергии) состояние типа $^4M^{\cdot -}$ лежит по энергии выше первого триплета. Оба факта являются причиной отсутствия в этом соединении долгоживущих отрицательных ионов при энергиях выше нулевой.

В Заключении диссертационной работы, на основании проведенных исследований сформулированы основные результаты и выводы, которые полностью соответствуют ее целям и задачам.

Научная новизна

1. Впервые показан в деталях механизм увеличения времени жизни отрицательных молекулярных ионов, обусловленный квантово-механическим смешением двух состояний одной симметрии.

2. Разработана методика определения симметрии резонансных состояний ионов, за счет установления электронных конфигураций ионов по результатам расчета электронного спектра иона основного состояния с одновременным использованием корреляций ионных максимумов с энергиями ионизации из фотоэлектронного спектра и с синглетными переходами из УФ спектра.

3. Зарегистрирован первый триплет TCNQ при 1,96 эВ с помощью УФ спектроскопии за счет использования растворителей с тяжелым атомом (Br), высокой концентрации вещества и кюветы с большой длиной оптического пути. Энергия первого триплета TCNQ ранее не была известна, но востребована ввиду широкого применения TCNQ в молекулярной электронике и при изучении процессов резонансного захвата электронов.

Практическая значимость исследования

Результаты работы важны для более глубокого понимания общих принципов, управляющих резонансными процессами образования отрицательных ионов в газовой фазе, что существенно не только с теоретической точки зрения, но и в прикладной сфере – для установления механизмов, обеспечивающих образование, эволюцию и распад отрицательных ионов в практически значимых процессах переноса заряда: в устройствах молекулярной электроники, в фотосистемах, в некоторых химических реакциях и во многих других процессах и объектах.

Достоверность и обоснованность, полученных в диссертации научных положений и практических результатов

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.

Результаты настоящей работы представлены в 24 публикациях, 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 всероссийских конференциях, полностью отражающих результаты работы.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Полученные результаты в дальнейшем могут найти использование:

- в научных исследованиях механизмов переноса электрона в устройствах молекулярной электроники, 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.

К работе имеется ряд замечаний, вопросов и пожеланий:

1. В работе недостаточно ясно раскрыто содержание преобразований, в которых может участвовать ион надтепловой области, получивший прибавку к своему времени жизни за счет квантово-механического смещения с долгоживущим ионом.
2. Не приведены какие-либо данные о методах, позволяющих оценить увеличение времени жизни изначально короткоживущего иона за счет смешивания с долгоживущим.
3. На рисунках, показывающих корреляцию между ионами и пиками отрицательной дифференциальной проводимости, можно видеть, что максимумы этих двух особенностей, как правило, не совпадают, что выглядит как нарушение заявленной корреляции.
4. В тексте встречаются орфографические ошибки и стилистические погрешности; также недостатком, затрудняющим чтение автореферата, является отсутствие структурных формул изученных соединений, строение которых обозначено только их названиями.

Высказанные замечания и вопросы не имеют принципиального характера и не снижают положительную оценку диссертации.

Оценка содержания диссертационной работы в целом

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», считаю, что работа 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, и ее автор Хатымова Ляйсан Зявдатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.


Официальный оппонент: кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика твердого тела, доцент, доцент кафедры общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»


 Акманова Гузель Рифкатовна

«30» апреля 2025 г.

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

 / Акманова Г.Р.

Подпись	
Удостоверяю	«30» <u>апреля</u> 2025 г.
Зам.начальника общего отдела УУНИТ	<u>Т. Усманова</u>
	<u>Усманова Т. Р.</u>



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»
Адрес: 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, дом 32
телефон: +7 (347) 272-59-04,
E-mail: grakmanova@mail.ru.