

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук *Клециной Надежды Николаевны*
на тему: «Моделирование состояний матрично-изолированных атомов и
их спектральных характеристик»
по специальности 02.00.04 – «физическая химия»

Методы низкотемпературной матричной изоляции уже более полувека используются для характеристики спектроскопических свойств атомов и молекул. Наиболее пристально изучались колебательные спектры молекул и радикалов методами инфракрасной спектроскопии, константы магнитных сверхтонких взаимодействий радикальных частиц методами ЭПР спектроскопии, спектры поглощения и излучения методами оптической спектроскопии. Хотя всегда подразумевалось, что в твердых матрицах благородных газов взаимодействие изучаемых объектов с атомами инертной матрицы минимально, тем не менее, получаемые спектроскопические параметры, как правило, отличаются от таковых, измеренных для атомов и молекул в газовой фазе. Известный термин “матричный сдвиг” стал общепринятой характеристикой взаимодействий изучаемых объектов с ближайшим окружением в твердой матрице. Естественно, что экспериментальный эффект “матричных сдвигов” нуждается в теоретическом описании, требуя при этом развитие теоретических представлений об межмолекулярных взаимодействиях в конденсированной фазе. Описание оптических спектров матрично-изолированных атомов представляет наиболее интригующую теоретическую задачу, поскольку она требует адекватного описания атом-атомных парных взаимодействий в основном и возбужденном электронных состояниях, базирующегося на соответствующих экспериментальных данных. В научной литературе представлены значительное количество различных теоретических подходов для решения такой задачи, которые приобретали все более адекватный вид по мере развития теоретических представлений и расчетных возможностей. Тем не

менее, многие теоретические построения, как правило, базируются на ряде исходных положений предположительного характера с требованиями удовлетворять, как минимум, экспериментальным спектроскопическим параметрам, а также и энергетической стабильности рассматриваемых интуитивно вероятных геометрий. Последнее является весьма уязвимым местом в существующих теоретических подходах ввиду отсутствия критериев термодинамической устойчивости структурных положений захваченных атомов и методов сравнения их по относительной устойчивости между собой. Поэтому актуальность данной работы, нацеленной на разработку теоретического подхода для определения числа и структур мест захвата атомов в матрицах инертных газов, представляется несомненной. Данная диссертационная работа вносит значительный вклад в решение проблемы, и в этом состоит ее основная фундаментальная значимость.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания теоретических моделей и методов (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов и списка литературы. Разработанные теоретические модели применены для изучения сайтов захвата атомов в следующих системах Na@Ar , Yb@Rg , Eu@Rg , Mn@Rg , $\text{Mn}_2\text{@Rg}$, Ba@Rg .

В первой части литературного обзора рассмотрены существующие экспериментальные данные для изучаемых систем. Особое внимание уделено полученным спектрам поглощения с детализацией особенностей спектров в каждой системе. Рассмотрены основные типы сайтов захвата атомов в гранецентрированной кубической решетке (ГЦК), которые рассматривались ранее в литературе и которые будут анализированы далее в данной работе: положение замещения (SV), тетраэдрическая вакансия (внедрение) (TV), октаэдрическая вакансия (внедрение) (HV). Далее рассмотрены существующие теоретические методы моделирования матрично-изолированных систем, вертикальных переходов в спектрах поглощения и формы линий спектров поглощения. Рассмотрено влияние эффекта Яна-Теллера на форму спектральных линий. Следует особо отметить большой

объем представленных экспериментальных данных, тщательный и скрупулезный анализ имеющихся теоретических моделей, их достоинства и недостатки с акцентом на основную задачу данной работы.

Во второй главе представлены и обоснованы способы моделирования спектров поглощения в системах Me@Rg и дано описание разработанной модели для поиска стабильных мест захвата. Эта модель содержит принципиально новые идейные элементы, используя современные расчетные возможности. Отличительная черта данной модели состоит в том, что при поиске наиболее устойчивых конфигураций происходит анализ различных геометрий для каждой вакансии разных размеров, а применение концепции “выпуклых оболочек” позволяет определять их термодинамическую стабильность. Моделирование спектров, состоящее из расчетов энергии вертикального перехода и формы спектров поглощения, проводили с использованием современных методов Монте-Карло и молекулярной динамики.

В третьей главе представлены результаты расчетов в конкретных системах Me@Rg. Наиболее детально описаны расчеты в системе Na@Rg, которая наиболее хорошо изучена экспериментально и на примере которой апробированы предсказательные возможности разрабатываемых теоретических подходов и методов расчетов. Выполненные расчеты показали, что вакансии внедрения TV и сайт замещения SV обладают практически равными заселенностями, тогда как вакансия внедрения HV должна быть значительно меньше заселена. Расчеты спектров показали, что все сайты имеют положительные матричные сдвиги с максимальным сдвигом для положения TV. Полученные в работе стабильные сайты TV, SV и HV качественно согласуются с экспериментально наблюдаемыми тремя полосами в спектрах поглощения с высокоэнергетичным (“синий” сдвиг) матричным сдвигом относительно газовой фазы. В системе Yb@Rg, как и в случае Na@Ar, сайты TV и HV заселяются одинаково, а сайт HV заселен в гораздо меньшей степени. Отмечено, что исследования и анализ спектров для

этой системы оказались весьма сложными. Для улучшения результатов представленного моделирования необходимо получить более точные парные потенциалы. Аналогичные расчеты выполнены для систем Eu@Rg , Mn@Rg и Ba@Rg , в которых также идентифицированы три возможные геометрии внедрения атома TV, SV и HV. Отметим, что в последней системе обнаружен новый сайт 7V, образованный удалением семи атомов Rg. Он обладает аксиальной симметрией с точечной группой C_{3v} . Выполненные расчеты для димера $\text{Mn}_2\text{@Rg}$ показали отсутствие высокосимметричных центров захвата, которые фигурировали в расчетах для стабилизации одиночных атомов. Найденные новые структуры S2, S5 и S6 уже не являются точечными дефектами решетки и могут быть представлены как комбинации двух атомных сайтов, SV и TV. Этот результат имеет принципиально важное значение, если разработанную методологию расчетов распространить в будущем для изучения матрично-изолированных малых молекул, для которых высокосимметричные сайты захвата типа TV, SV и HV также могут быть весьма энергетически невыгодными.

В конце каждого раздела суммируются и обсуждаются основные итоги работы. Сформулированы ряд положений о перспективности разработанной методологии расчетов, а также и ряд фундаментальных ограничений данного метода и предложены пути их преодоления. В последней части приведены основные выводы диссертационной работы.

Содержание диссертации изложено достаточно понятным и грамотным языком с правильной терминологией и достаточно информативными рисунками и таблицами. Замечаний принципиального характера по содержанию и основным выводам диссертации нет. Можно лишь указать следующее:

1. В диссертации отмечено, что для большинства изученных систем не удалось получить достаточно хорошего соответствия между расчетными и экспериментальными значениями величин матричных сдвигов в спектрах поглощения. Указывается, что основной причиной таких расхождений

является недостаточная точность используемых парных потенциалов для возбужденных состояний. Хотелось бы видеть мнение автора, каким путем можно двигаться в будущем для преодоления этого, достаточно серьезного, недостатка.

2. Было бы полезно в заключительной части работы показать суммарные сравнительные результаты расчетов для изученных систем (хотя бы: наиболее стабильные сайты захвата и знаки матричных сдвигов в различных матрицах), чтобы на общем рисунке или в таблице можно было видеть основные различия в условиях стабилизации для разных атомов. Эти результаты работы имеют не меньшую научную значимость, чем представленные основные выводы диссертации. (Это, скорее пожелание оппонента, чем замечание.)

3. В автореферате рисунок 10 (справа) и в диссертации рисунки 49 и 51 выполнены на английском языке.

Оценивая диссертацию в целом, считаю её законченным исследованием, выполненным на высоком профессиональном уровне. Основные выводы диссертации надежны и достоверны, во многом благодаря комбинированному использованию различных теоретических подходов и моделей, хорошо зарекомендовавших себя для родственных систем, а также тщательному и квалифицированному анализу полученных расчетных данных. Научная новизна работы заключается в том, что практически впервые представлена теоретически обоснованная методология расчетов числа и структуры стабильных сайтов захвата атомов в кристаллах благородных газов. Результаты оригинальны и важны для развития направления исследований, нацеленных на получение спектроскопических характеристик матрично-изолированных атомов и молекул. Основные работы опубликованы в ведущих международных журналах и доложены на различных российских и международных конференциях.

Указанные выше замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным

Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Таким образом, соискатель Клещина Надежда Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент:
доктор физико-математических наук,
заведующий Лабораторией кинетической ЭПР и
молекулярной спектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института проблем химической физики РАН

МИСОЧКО Евгений Яковлевич



Контактные данные:

ru

24.11.2020г.

Специальность, по которой
01.04.17 – химическая физика

Оппонентом защищена диссертация:
физика горения и взрыва.

Адрес места работы:

142432, Московская обл. г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1.

Института проблем химической физики РАН

Тел. 8-(49652)-21292, E-mail: direktor@icp.ac.ru

Собственноручную подпись

Сотрудник

Удостоверяю

Сотрудник

Канцелярии