

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

Диссертационная работа посвящена теоретическому рассмотрению систем, включающих в себя атомы металлов, стабилизированные в матрицах инертных газов, с целью нахождению структур и определения устойчивости мест захвата этих атомов. Для сопоставления с экспериментом поставлена задача расчета матричных сдвигов полос поглощения примесных атомов. Матричная изоляция, как методика исследования химически активных и потому короткоживущих частиц, активно используется и разрабатывается с середины 50-х годов, если вести отсчет с работ лаборатории Дж. Пиментела проведенных с использованием замороженных инертных газов в качестве матриц. В течение нескольких десятилетий метод активно развивался с применением в различных областях химии и физики. Можно, например, упомянуть следующие: используемое в астрофизических и астрохимических исследованиях лабораторное моделирование реакций, происходящих при адсорбции на поверхности пылевых зерен радикалов и молекул из газовой фазы; усилия по созданию, новых высокоэнергетических веществ на основе матричной изоляции радикалов в ван-дер-ваальсовых твердых газах; работы по развитию методов контролируемых низкотемпературных химических реакций; использование малых частиц, как зондов для изучения структуры и динамики низкотемпературных матриц; изучение особенностей кинематики поступательного, вращательного и колебательного движений легких квантовых примесных частиц при различной интенсивности их взаимодействия с матричным окружением. Для полного анализа экспериментальных результатов и для понимания перспектив исследований требуется представление о местах захвата примесных частиц в матрицах. В

некоторых случаях эту информацию удастся получить из эксперимента. Однако в большинстве опытов места захвата определяются только предположительно даже в случае хорошо разрешенных спектров примесных центров. Можно с уверенностью сказать, что огромный массив интересной экспериментальной информации теряется из-за отсутствия достаточной теоретической поддержки. Большим вызовом является также наблюдение неидентифицируемых нескольких мест захвата. Нередко попытки «списать» дополнительные мультиплеты на захват в дефектных структурах матрицы или на поверхности зерен оказываются несостоятельными в силу надежно определяемой изотропности спектральных линий дополнительных центров. К сожалению, мы имеем дело с проблемой, растянутой на десятилетия. Любое серьезное продвижение в теории структуры и стабильности мест захвата примесных частиц в матрицах является крайне необходимым и ожидаемым учеными, работающими в различных областях с применением метода матричной изоляции. S-элементы, которыми являются атомы щелочных и щелочноземельных металлов, помещенные в матрицы твердых инертных газов, являются хорошими модельными системами для отработки методов расчета структур центров, их стабильности и матричных сдвигов спектральных характеристик примесных частиц. Таким образом, избранная тема диссертационной работы является, несомненно, *актуальной*.

Материал диссертации четко структурирован и представлен в виде введения, трёх глав, выводов и списка использованной литературы. Во введении показана актуальность работы, сформулированы её цели и конкретные задачи, которые требуется решить для их достижения. Также обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов и степень их достоверности. Перечислены положения, выносимые на защиту, разъясняется личный вклад автора. Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертационной работы. Обзор является достаточно подробным для того, чтобы у читателя сформировалось наиболее полное представление о доступном экспериментальном материале и об использованных методах моделирования

системы «атом металла – твердый инертный газ». Разобраны недостатки и достоинства существующих теоретических моделей. Приводится сравнение предсказываемых ими спектральных характеристик атомов металлов с экспериментальными данными. В обзоре описаны эксперименты с атомами щелочных и щелочноземельных металлов, а также с атомом марганца. Подробный литературный обзор это, безусловно, «выигрышный ход» в подаче материала диссертации, дающий не только возможность получить представление о месте настоящего исследования в соответствующей области науки, но и являющийся введением к материалу главы 2. Во второй главе подробно разбирается метод моделирования матрично-изолированной системы, развитый в настоящей работе, позволяющий совместить достоинства кластерной модели и модели осаждения при уменьшении влияния их недостатков. Найден и предложен параметр – энергия относительной устойчивости, который позволяет сделать вывод как о термодинамической устойчивости соответствующего сайта «атом металла-матрица инертного газа», так и об относительной заселенности различных сайтов. Проанализирована адекватность использования в настоящей работе модели парных потенциалов для описания кристаллов инертных газов и корректность самих потенциалов. С этой целью приведена таблица сравнения полученных в настоящей работе параметров решетки и энергий атомизации для Ar, Kr и Xe с соответствующими экспериментальными значениями и результатами расчетов, известными из литературы. В этой же главе описывается процедура поиска геометрии стабильных сайтов для атомов и димеров металлов. Подробно описаны парные потенциалы взаимодействия атомов матрицы, Rg-Rg, и частицы примеси с матричным атомом, Me-Rg, часть из которых рассчитывались, а другие взяты из литературы. Предложены два варианта эмпирической модификации газофазных парных потенциалов с помощью двух, подбираемых по указанным в работе критериям, параметров. Задача этой модификации заключается в учете нулевых колебаний частиц в твердом теле и многочастичных взаимодействий. Отдельный параграф посвящен описанию того, каким

образом проводилось моделирование электронных спектров поглощения примесных центров. Триплетная структура полос, обнаруживаемая экспериментально в спектрах примесных центров, объясняется в работе проявлением динамического эффекта Яна-Теллера. Во второй главе представлен анализ расщепления P -термов атомов для различных структур окружения: SV (замещающее положение), TV (тетраэдрическая вакансия), HV (октаэдрическая вакансия). В третьей главе описанные методы применены для расчета таких систем, как атомы натрия в твердом аргоне (Na@Ar), атомы иттербия в матрицах аргона, криптона и ксенона (Yb@Rg , $\text{Rg} = \text{Ar, Kr, Xe}$), атомы европия, бария и марганца в тех же матрицах (Eu@Rg , Ba@Rg , Mn@Rg), димеры марганца в твердых инертных газах ($\text{Mn}_2\text{@Rg}$). Во всех случаях найдены стабильные сайты захвата. Для систем Na@Ar , Eu@Rg , Ba@Rg рассчитаны положения и формы полос поглощения. В случае системы $\text{Mn}_2\text{@Rg}$ проведен расчет частот колебаний димера. Выводы представлены кратко, но вместе с тем ёмко с перечислением обобщенных по различным системам Me@Rg результатов и с выделением частных, наиболее ярких результатов. Все, перечисленные по пунктам выводы и защищаемые положения полностью **обоснованы** в диссертации. **Достоверность и надёжность** полученных результатов обеспечивается квалифицированным применением численных методов, детальным сравнением этих результатов с экспериментальными и теоретическими данными, известными из литературы, и не вызывает сомнений. Завершает изложение диссертационной работы список литературы из 147 наименований.

В настоящее время представленные в литературе расчеты параметров спектров примесей матрично-изолированных в твердых инертных газах, в целом, всё ещё дают величины, значительно отличающиеся от экспериментальных данных. Настоящая работа в этом отношении не является исключением. Её главное достоинство и **новизна** в том, что предложен и апробирован на различных системах Me@Rg метод нахождения структуры сайтов примеси в объёме матрицы, определения их термодинамической стабильности и населенности. **Практическая значимость** работы очевидна,

поскольку для экспериментаторов она является существенной теоретической поддержкой, которая во многих случаях, таким образом, избавляет их от выдвижения отчасти внутренне противоречивых гипотез о месте положения примесной частицы, обуславливающей конкретный спектр. Важно также то, что настоящая работа даёт объяснение экспериментальному факту множественности мест захвата, характеризующихся высокой симметрией матричного окружения. Большой интерес представляет обнаружение на примере системы Ba@Rg сайта более низкой, а именно, аксиальной симметрии в объёме высокосимметричной ГЦК структуры твёрдого инертного газа. Интересно, что в ЭПР-эксперименте аксиально симметричный тензор сверхтонкой структуры наблюдается для атомов водорода в твердом криптоне. При этом линии спектра очень узкие, что говорит о регулярности структуры и её объемном характере.

Убедителен также предложенный в работе анализ формы линий поглощения с объяснением их триплетной структуры.

Автореферат адекватно и полно отражает содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах (в том числе в высокорейтинговых журналах) и представлены на российских и международных научных конференциях.

Перечисленные ниже *замечания касаются в большей степени формы подачи материала и выявленных опечаток.*

1. На странице 8 работы отмечается следующее: «Подводя итоги сказанного выше, можно заключить, что в рамках только экспериментальных подходов в общем случае невозможно установить структуры сайтов захвата и выявить закономерности в направлении их сдвигов. Такая информация может быть получена только из расчетов». То же и на странице 27: «Экспериментальные данные не дают прямой информации для определения геометрии сайтов захвата, поэтому для этой цели необходимо привлекать теоретические подходы». Вместе с тем, в спектроскопии ЭПР матрично-изолированных атомов и молекул есть возможность получить определенную информацию о количестве матричных частиц, соседних парамагнитному

примесному центру, и расстоянии до этих частиц в том случае, когда в экспериментальных спектрах наблюдается разрешенная суперсверхтонкая структура.

2. На странице 69 обосновывается необходимость коррекции газофазных парных потенциалов взаимодействия атомов с целью использования их в твердотельных расчетах для системы Na@Ar . Для этого вводятся эмпирические параметры, формулы (36) и (37), и предложен метод их оценки. В этом месте в работе желательно обсудить возможный физический смысл этих параметров, что внесло бы дополнительный вклад в понимание читателем особенностей взаимодействия частиц в твердой фазе и то, вклады каких явлений таким образом учитываются. Этот же вопрос возникает и при знакомстве с таблицей 14, страница 89. Здесь автор обсуждает неожиданную немонотонную зависимость одного из подгоночных параметров при увеличении размера кристаллической решетки, которая в работе характеризуется, как «аномальный скачок». Возможно, понимание физики, лежащей в основе вводимых параметров, поможет и при анализе таблицы 16, из которой следует, что замена газофазных потенциалов на твердотельные заметно приближает расчетные сдвиги центров полос поглощения к экспериментальным сдвигам для SV сайта, но ухудшает соответствие для TV и HV сайтов. Заметим также, что газофазные потенциалы дают аксиальный сайт $7V$ для системы Ba@Rg в то время, как твердотельные потенциалы приводят к его очень малой интенсивности, т. е. работают в этом случае хуже.

3. В подписи под рисунком 50 сказано, что «за нуль по шкале энергий выбрана энергия сайта TV для матриц Ar и Kr , а для Xe – энергия сайта SV . Однако из рисунка следует, что в случае матрицы Ar за нуль выбрана энергия сайта SV , а для матрицы Xe – энергия сайта TV . Наблюдается и несоответствие описания в тексте этому рисунку. Например, «Атому Eu в матрицах криптона и аргона выгоднее занимать сайт TV , а в матрице Xe а сайт замещения». В то же время из рисунка следует, что в матрице Xe более выгоден сайт TV , а в матрице Ar – сайт замещения. Все становится на свои

места, если у графиков на рисунке поменять местами обозначения «Ar» и «Xe».

4. В подписи под несколькими рисунками, показывающими зависимость энергии относительной устойчивости от числа удаленных атомов инертного газа, не указано состояние, энергия которого принимается за нуль. Информацию не удастся найти и в тексте. Если из рисунка 52 соответствующее состояние можно определить по графикам, то в случае рисунков 57 и 58 желательно иметь информацию в виде текста.

5. В защищаемых положениях сказано: «По мере увеличения эффективного объёма сайта захвата сдвиг спектральной полосы поглощения смещается в синюю область». По-видимому, речь идет о сравнении сайтов для примеси в одной матрице. Действительно, для исследованных матриц и стабилизированных атомов частоты электронных переходов больше для атомов в *TV* и *HV* окружении, чем для *SV* структуры. Сопоставление между собой тетраэдрической и октаэдрической вакансий приводит к большему разнообразию результатов. Например, для системы Na@Ar расчеты показывают, что полоса поглощения для сайта *TV* сдвинута дальше в синюю область относительно полосы сайта *HV*, рисунки 36 и 37, а для системы Eu@Rg ситуация обратная, рисунки 46 и 47.

6. Есть несколько опечаток, что практически неизбежно в случае текста большого объема. Например, для специалистов по ЭПР стабилизированных свободных радикалов заметна ошибка в написании фамилии одного из авторов классических наиболее цитируемых работ в этой области С. К. Джена (С. К. Jen). Любопытно то, что эта опечатка («С. К. Ien») «бродит» по литературе. Причиной, по-видимому, является ошибка, допущенная на сайте American Physical Society. Что касается самой ссылки, то в списке литературы она упоминается дважды и в результате под разными номерами.

Указанные замечания ни в коей мере 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,
старший научный сотрудник лаборатории Атомной радиоспектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук

Дмитриев Юрий Анатольевич



30 ноября 2020 г.

Контактные данные:

тел.: 7(812)2927315, e-mail: dmitriev.mares@mail.ioffe.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.04 – физическая электроника

Адрес места работы:

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Политехническая, д.26,
ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН

Тел.: 7(812)2972245; e-mail: post@mail.ioffe.ru

Подпись Дмитриева Ю. А. удостоверяю

Ученый секретарь

ФТИ им. А. Ф. Иоффе

кандидат физ.-мат. наук



М. И. Патров