

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Можчиля Раиса Николаевича "Особенности электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе редкоземельных элементов", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. — «физика конденсированного состояния» (физико-математические науки)

Одной из актуальных задач современной физики твёрдого тела является разработка новых материалов с требуемыми свойствами. В последние десятилетия всё большее внимание уделяется сложным системам смешанного состава и системам с несколькими соактиваторами, что приводит к появлению огромного количества новых материалов, дает широчайшее поле для исследования их свойств и возможностей.

Диссертационная работа Р. Н. Можчиля посвящена исследованию электронной и локальной атомной структуры одной из таких сложных систем: металлоорганических соединений на основе порфиринов редкоземельных элементов иттербий, эрбий и лютеций.

Актуальность диссертации обусловлена интересом к рассматриваемым соединениям благодаря их многообразным физико-химическим и биологическим свойствам, а также возможным применением в качестве активных компонентов современных электронных и оптоэлектронных устройств. Нелинейно-оптические свойства делают металлопорфирины и родственные им фталоцианины перспективными для применения в качестве активных сред оптических коммуникаций, хранения информации, обработки оптических и электрических сигналов.

Кроме того, порфириновые макрокомплексы широко распространены в природе. Так, хлорофилл, отвечающий за процесс фотосинтеза в зелёных растениях, является магниевым комплексом замещенного протопорфирина; а гемоглобин, ответственный за связывание и перенос кислорода в живых организмах - не что иное, как порфириновый комплекс железа.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые исследованы электронная и локальная атомная структуры редкоземельных металлопорфиринов методами РФЭС, рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-механических расчётов электронной и атомной структуры. Выявлен характер изменения электронного состояния порфиринов после введения редкоземельного металла в центральную полость молекулы и установлено его трехвалентное состояние.

Исследования электронной и атомарной структуры этих металлокомплексов вносят вклад в понимание пространственного распределения электронной плотности и закономерностей её изменения при введении различных замещающих лигандов в *мезо*- и/или β -положениях макроцикла. Это помогает глубже понимать механизмы фундаментальнейших процессов, происходящих в природе, включая фотосинтез в растениях и перенос кислорода в живых организмах.

Практическая ценность работы состоит в том, что иттербиевые комплексы порфиринов накапливаются в злокачественных опухолях, обладают узкой и достаточно интенсивной линией люминесценции в ИК-диапазоне, где собственная люминесценция биотканей практически отсутствует и являются эффективными маркерами для их люминесцентной диагностики.

Кроме того, тонкие плёнки металлизированных тетрафенилпорфиринов перспективны для использования в органических светодиодных дисплеях и сенсорах современной электроники. Причем несомненный интерес вызывают не только условия формирования тонкоплёночных структур, но и их стабильность.

Степень достоверности полученных автором экспериментальных результатов можно уверенно определить как достаточно высокую, поскольку она основана на использовании современного исследовательского оборудования в нескольких международных исследовательских центрах, взаимодополняющих методов исследований и диагностики материалов, комплексным анализом полученных данных, хорошим согласием экспериментальных и литературных данных и подтверждается хорошей воспроизводимостью результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложения и списка сокращений и обозначений. Изложена на 160 листах

машинописного текста, содержит 90 рисунков и 32 таблицы; список литературы включает 120 наименований.

В первой главе изложено краткое описание известных к настоящему времени данных экспериментальных и теоретических работ, посвящённых исследованиям порфириновых металлокомплексов.

Во второй главе описываются основные методики эксперимента - фотоэлектронная спектроскопия, в том числе с применением синхротронного излучения, и рентгеновская спектроскопия поглощения в сочетании с вычислительными методами обработки данных и квантово-механическими расчётами порфириновых комплексов.

Третья глава посвящена описанию методики приготовления образцов для исследований и экспериментального оборудования, на котором проводились исследования редкоземельных соединений.

В четвёртой главе представлены основные результаты измерений РФЭС спектров и их анализа, включая описание процедуры математического разложения и особенностей основных уровней согласно экспериментальным и литературным данным; приведены результаты расчёта электронной структуры валентной зоны, обсуждены особенности электронной структуры валентной зоны на основе совместного анализа экспериментальных и расчётных данных.

Пятая глава посвящена результатам исследований экспериментальных XANES и EXAFS спектров исследуемых порфиринов и их анализу. Продемонстрированы результаты расчётов геометрической оптимизации атомной структуры методом ТФП и проведено сопоставление экспериментальных EXAFS спектров и расчётных данных.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

В конце диссертации приведён список публикаций автора по материалам диссертации и список используемой литературы.

Одним из основных результатов диссертации, на мой взгляд, является выявление изменения электронного состояния в порфиринах после введения редкоземельного металла в центральную полость молекулы, приводящую к более равномерному перераспределению электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-группы. В диссертации также установлено целочисленное

трёхвалентное 4f состояние редкоземельных металлов в этих металлопорфиринах. Эти важные выводы были сделаны на основании большого набора экспериментальных данных, полученных с помощью практически всех возможных методов со скрупулёзной обработкой экспериментальных кривых.

В диссертации использовались также результаты DFT квантово-механического моделирования электронной структуры этих порфириновых комплексов. Однако судя по упомянутому в диссертации набору квантово-химических программ, автор не учитывает влияние релятивистских эффектов, которые особенно важны для соединений 4f элементов, что может привести к неопределённости порядка 1 эВ.

Кроме того, в разделе о люминесцентных исследованиях могли быть полезны наряду с измерениями спектров люминесценции ещё спектры её возбуждения, которые с простотой таких измерений могли дать дополнительную информацию об электронной структуре исследуемых соединений.

Кроме этих замечаний имеются ещё следующие:

1. Поскольку во введении указано, что «диссертационная работа посвящена исследованию электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе порфиринов редкоземельных элементов», логично было бы так же увидеть слово порфирин и в названии представленной диссертации.

2. Имеются многочисленные замечания по поводу языка изложения (стр.13, 25, 27, 28, 35, 40, 47, 50,51,53,54, 55,56 и т.д) и небрежности оформления рисунков (рис.1.7, 2.6,4.41), где отсутствует расшифровка цветов.

Однако указанные недостатки не снижают общую ценность диссертационной работы, которая представляет собой научное исследование, выполненное на высоком уровне высококвалифицированным специалистом.

Результаты диссертационной работы Р.Н. Можчиля могут быть использованы при разработке многих современных технологических систем. Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях, опубликованы в 9 печатных работах, из которых 8 – рецензируемые научные журналы.

Представленный автореферат отражает основные положения и содержание диссертации.

Диссертационное исследование Раиса Николаевича Можчиля, «Особенности электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе редкоземельных элементов» удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Станкевич Владимир Георгиевич доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, профессор, главный научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт»

Даю согласие на обработку персональных данных

В.Г. Станкевич

Подпись Станкевича В.Г. заверяю:

Главный учёный секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»



К.А. Сергунова

29.08.2022

Контактная информация:

Адрес: 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, НИЦ "Курчатовский институт

Телефон: +8 (499) 196-9080

e-mail: vl-stan@mail.ru