

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Можчиля Раиса Николаевича

на тему: «Особенности электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе редкоземельных элементов» по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

Диссертационная работа Можчиля Раиса Николаевича посвящена актуальной проблеме физики конденсированного состояния – систематическому исследованию электронного строения и атомной структуры ряда представителей обширного класса соединений - комплексов тетрафенилпорфирина с металлами, в частности с редкоземельными элементами Yb, Er, Lu – с использованием наиболее прямых методов зондирования: спектров эмиссии с заполненных состояний и спектроскопии рентгеновского поглощения. Данные соединения имеют потенциальные применения в медицине (для диагностики и лечения рака), электронике, катализе и др. Понимание их строения, характера химической связи металл-лиганд, особенностей электронного спектра в какой-то мере важно для таких применений, а больше для дальнейшей разработки подобных материалов и препаратов. Поэтому **актуальность** диссертационной работы Можчиля Раиса Николаевича очевидна.

Работа представляет собой классическое исследование в физике конденсированного состояния. Она нацелена на выявление взаимосвязи «строение – электронная структура» в рядах схожих соединений. Для решения задач использовался комплементарный набор методов - фотоэмиссионная спектроскопия остовных уровней и валентной зоны и спектроскопия рентгеновского поглощения в жестком диапазоне, позволяющая получить информации о плотности незаполненных состояний и локальной структуре для немонокристаллических и даже аморфных объектов, что на первый взгляд позволило бы легко достигнуть поставленной цели. Однако, такое исследование сталкивается с целым рядом трудностей. Так для исследования спектров валентной зоны

(или НОМО в данном случае) требуются образцы, не содержащие никаких примесей, в том числе поверхностных загрязнений из атмосферы, и покрывающие полностью всю поверхность подложки, для исследования зарядовых особенностей химической связи это требование тоже должно выполняться, но не так критично, если сигналы от разных фаз выделяются при обработке спектров. Наилучшим (и единственно строго правильным) способом пробоподготовки является напыление в вакууме, поэтому в работе уделено определенное внимание термической устойчивости данных комплексов. Следующая трудность связана с тем, что исследуемые материалы являются диэлектриками, и, следовательно, поверхность их при фотоэмиссии заряжается, что вызывает изменение наблюдаемой энергии связи и формы спектральных линий, при этом форму еще можно попытаться исправить, тогда как шкала энергии остается, строго говоря, неопределенной. Анализ атомной структуры тоже является нетривиальным из-за того, что требует моделирования и решения обратной задачи. Этим проблемам в работе уделено определенное внимание и в результате достигнуты некоторые успехи.

Научная новизна работы состоит в том, что строение и электронная структура, включая орбитальный состав зон, тетрафенилпорфирины и тетрапиридилпорфирины иттербия, эрбия и лютеция систематически исследованы методами электронной спектроскопии и рентгеновского поглощения, получены данные, которые претендуют на то, чтобы быть референсными. Исследованы некоторые особенности связей центрального атома с лигандами. Полученные фундаментальные знания могут быть полезны в дальнейшем в медицине для выявления и лечения онкозаболеваний, что обуславливает потенциальную **практическую значимость** работы.

При чтении работы возникает множество вопросов и замечаний:

1. Хотя цель работы ясна (Исследование особенностей электронной и локальной атомной структуры комплексов порфириновых макроциклов с редкоземельными металлами), задачи работы (которые повторяются в работе 2 раза) сформулированы неудачно

в частности

Автор пишет «Определение энергий связи и химсдвига вспомогательных, прекурсорных соединений, а именно редкоземельных металлов, их оксидов и солей, а

также свободных порфиринов методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС).» Здесь непонятно о каких энергиях связи идет речь, о получении референсных спектров или определении орбитальных энергий связи основных уровней. В первом случае необходимо было провести анализ плазмонной структуры, а во втором учитывать вклад конечного состояния. Это же относится и ко второй задаче - «Определение энергии связи для элементов в комплексах редкоземельных металлопорфиринов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.» О какой энергии связи идет речь? Центрального атома с лигандом? В работе об этом нет речи, хотя можно было бы извлечь эту информацию из расчетов. Несколько наивной кажется третья задача «Проведение количественного анализа спектров с помощью математического разложения спектральных линий», поскольку спектральное исследование включает обработку данных. Вот если бы речь шла о сравнении с расчетными сдвигами из ТПФ, тогда бы это являлось научной задачей. Но в работе такой анализ не проводился. Нечетко сформулирована и следующая задача «Моделирование и оптимизация геометрии атомной структуры и расчёт электронной плотности РЗМ порфиринов проводилось методом квантово- механических расчётов в приближении теории функционала плотности.» Непонятно, как будто бы речь о прямом пространстве, а в работе обсуждаются данные для обратного.

2. Обзор литературы (глава 1) слишком краткий, составляет лишь 11 стр. Вместе с тем он включает заметное количество учебного материала и научно-популярной информации из учебников, в то же время недостаточное внимание уделено оригинальным работам по аналогичным исследованиям данных веществ. Нужно было привести анализ данных по спектрам соединений Yb, Er и Lu, которые необходимы для работы и цитируются при обсуждении полученных данных. Например, большая часть посвящена порфиринам в природе, что не имеет прямого отношения к работе. Наиболее близкие к теме диссертации работы лишь перечислены (на стр.27) и никак не анализируются.

3. Глава 2 посвящена используемым методам исследования, однако она полностью состоит из общеизвестного учебного материала и научно-популярной информации из учебников, это было бы оправдано в какой-то мере, если говорить о более-менее современном развитии данного комплекса методов (например, РФЭС ДБА, РФЭС/ФЭС УР с фемтосекундным разрешением), но в работе это никак не отражено и не использовано. Например, автор пишет «Весьма перспективным является применение

в спектроскопии с угловым разрешением синхротронного излучения, характеризующегося высокой стабильностью, линейной поляризацией и возможностью широкого изменения энергии квантов.» (стр 36). Данная методика применяется уже более 50 лет. Аналогично можно сказать и об остальном материале, приведенном в данном разделе.

4. В экспериментальной части автору не удалось получить чистые поверхности для РЗЭ образцов сравнения. Особенно спектр металлического иттербия на рис.4.1 имеет интенсивный пик кислорода. Какова ценность этих данных?

5. Как готовились к съемке образцы оксидов металлов? Не было ли на поверхности гидроксида? Не наблюдается ли на них реконструкция? Почему нет сравнения с лит данными?

6. Как установлена природа пиков? В частности отнесение пиков к shake up сателлитам нужно доказывать.

7. Исследуемые комплексы на мой взгляд недостаточно охарактеризованы другими методами (в работе приводятся лишь спектры люминисценции), неясна их чистота.

8. По приготовлению образцов для РФЭС непонятно, что такое «химическим осаждением растворов металлопорфиринов в CHCl_3 и CCl_4 на подложки Ag – скорее всего это не химическое осаждение, а просто осаждение из растворов без химических реакций.

9. Откуда столько кислорода в спектрах комплексов? Это загрязнения, что означает что спектры углерода и металла содержат компоненты от примесных фаз.

10. Образцы заряжались, как понять, что энергии правильные (подравнивали по углероду, который очень широк и его истинное положение неизвестно).

11. Объективный анализ спектра азота в YbTPP невозможен из-за наложения линий, каково соотношение металл/азот?

12. Не указано, как готовились образцы для исследования термической устойчивости. Термический анализ не очень информативен в связи с отсутствием регистрации продуктов испарения.

13. Автор пишет «Исследована электронная структура валентной зоны: π -, π^+ - и σ -состояний порфиринового макроцикла и 4f линий РЗМ». Имеется в виду орбитальный состав? Парциальные плотности состояний?

14. Какой смысл анализировать валентную зону для загрязненных образцов?

15. На мой взгляд в диссертации должны быть выводы. Если рассматривать фразы из заключения в качестве выводов, то возникают следующие вопросы: эффект введения данных РЗЭ кажется очевидным, отличается ли от других металлов? Также неудивительно, что степень окисления металлов не изменяется по сравнению с исходными соединениями. Существуют ли порфирины с другими зарядовыми состояниями для этих металлов? В заключении содержатся пустые фразы типа «Показано, что совместный анализ спектров EXAFS с теоретическими расчетами методом DFT обеспечивают важную информацию о трёхмерной структуре макроциклов.»

16. Практическая значимость работы не очень ясна, не ясно как конкретно как знания об атомном и электронном строении помогут в диагностике и лечении рака и для разработки органических светодиодных дисплеях и сенсорах и т.д.,

17. В работе имеется множество не совсем корректных формулировок и жаргонизмов, например «редкоземельные комплексы», редкоземельные порфирины вместо комплексов редкоземельных элементов (с. 10), диоксигород, электронная структура 4d линии металла в редкоземельных порфиринах, целочисленное трёхвалентное состояние и много других.

Вместе с тем, даже с учетом замечаний и сложности поставленной задачи работа содержит необходимый объем материала. Диссертация в целом отвечает требованиям, установленным ВАК к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8.- «Физика конденсированного состояния» (физико-математические науки, технические науки). Таким образом, соискатель Можиль Раис Николаевич заслуживает присуждения ученой степени физико-математических по специальности 1.3.8.- «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

Яшина Лада Валерьевна - доктор химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

«28» августа 2022 г.

Яшина Л.В.



Даю согласие на обработку персональных данных

«28» августа 2022 г.

Яшина Л.В.

Контактные данные:

Адрес места работы: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы,
д. 1 строение 3, Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова
тел.: +7 9163808641, e-mail: yashina@inorg.chem.msu.ru

