

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.136.01 (Д 002.100.02), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ Ю.А. ОСИПЬЯНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК.

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27 сентября № 8

О присуждении Можчилю Раису Николаевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Особенности электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе редкоземельных элементов» по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния вещества принята к защите 23.05.2022 (протокол заседания №4) диссертационным советом 24.1.136.01 (Д 002.100.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2, Приказ Минобрнауки от 17.10.2019 №925/нк.

Соискатель Можчиль Раис Николаевич, 19.01.1989 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» по специальности «Физика конденсированного состояния вещества». Справка об обучении в аспирантуре выдана в 2020 г. Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ «МИФИ»). Можчиль Раис Николаевич работает младшим научным сотрудником

в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН). Диссертация выполнена в лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников ИФТТ РАН и на кафедре твёрдого тела и наносистем НИЯУ «МИФИ».

Научный руководитель:

Менушенков Алексей Павлович - доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твёрдого тела и наносистем института ЛаПлаз Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Научный консультант:

Ионов Андрей Михайлович - доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

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

Станкевич Владимир Георгиевич - доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской

академии наук (ИПФХ РАН), г. Черноголовка, Московская область, в своём положительном заключении, подписанном Конаревым Дмитрием Валентиновичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией "Перспективных полифункциональных материалов", отдела Кинетики и Катализа в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук и утверждённом исполняющим обязанности директора ИПФХ РАН, доктором физико-математических наук, член-корр. РАН Ломоносовым Игорем Владимировичем, указал, что диссертация Можчиля Раиса Николаевича посвящена исследованиям особенностей электронной и локальной атомной структуры редкоземельных металлопорфиринов методами рентгеновской спектроскопии. Металлоорганические соединения вызывают огромный интерес у современной науки, так как соединения такого рода обладают перспективными физико-химическими свойствами. Порфириновые комплексы на основе редкоземельных элементов могут найти применение в современной химии, микроэлектронике и медицине. Благодаря своим люминесцентным свойствам редкоземельные порфирины весьма перспективны в диагностике и лечении онкологических заболеваний. Исследования особенностей электронной и атомной структуры, данных комплексов актуальны и значимы как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

В качестве замечаний было отмечено:

1. В обзоре используется термин "диоксиген", хотя это просто молекула кислорода O_2 .
2. Есть ошибки в схемах синтеза и названиях, что указано автору.
3. В автореферате и диссертации в нескольких местах говорится, что металлы Er и Yb содержат металл в двух или трехвалентном состоянии (стр. 93). Очевидно, что это просто оксиды на поверхности металла, которые образуются при его окислении кислородом. Сами металлы формально нульвалентные.

4. Есть названия порфиринов, которых нет в списке сокращений, и они не расшифрованы: TkorPP, Py3-3korPP и некоторые другие.

5. Обычно, когда ацетилацетонаты редкоземельных металлов, синтезируют в воде, то на металл координируется вода, образуя $M(acac)_3 \cdot H_2O$. Что бы ее удалить, надо соединение вакуумировать при нагревании. Но это не обсуждается в диссертации.

6. В работе структура порфиринов редкоземельных металлов выясняется с использованием методов EXAFS и квантово-механическими расчетами. Однако, известны и структуры этих соединений. Хотелось бы провести подробное сравнение данных, полученных в диссертации с данными рентгеноструктурного анализа.

Соискатель имеет 29 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 работ.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Электронная структура и термостабильность редкоземельных металлопорфиринов на основе иттербия / Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, А.П. Менушенков и др. // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2017. – № 5, – С. 41–47.

2. Electronic and atomic structure studies of rare-earth metalloporphyrins by XAFS / R.N. Mozhchil, A.P. Menushenkov, A.M. Ionov et al. // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 318–322.

3. Electronic, local atomic structure of lutetium tetraphenylporfyrin: XPS and XAFS spectroscopy studies / R. Mozhchil, A. Ionov, S. Bozhko, V. Bozhko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – 1238(1).

4. Особенности электронной и локальной атомной структуры эрбиевых комплексов тетрафенилпорфирина: анализ данных РФЭС и XAFS спектроскопии / Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, С.И. Божко и др. // Поверхность.

Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2022. – принята в печать.

5. РФЭС исследования несимметричных тетрафенилпорфиринов и их иттербиевых комплексов / Р.Н. Можчиль, А.П. Менушенков, А.М. Ионов и др. // *Macroheterocycles*. – 2015. – Vol. 8, № 3, – С. 252–258.

6. Synthesis and Spectroscopic Studies of Bismuth(III) Iodide Porphyrins / Т.А. Ageeva, R.N. Mozhchil, V.D. Rummyantseva et. al. // *Macroheterocycles*. – 2018. – Vol. 11, № 2, – С.155–161.

7. Синтез, особенности электронной структуры и исследование стабильности иттербиевых комплексов тетрафенилпорфирина методами фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрии / Р.Н. Можчиль, В.Д. Румянцева, А.М. Ионов и др. // *Тонкие химические технологии*. – 2016. – Т.11, №6, – С. 75–82.

8. Synthesis and study of rhenium(IV) disulphide / А.М. Ionov, M.R. Kobrin, R.N. Mozhchil, et al. // *Fine Chemical Technologies*. – 2017. – Vol. XII, № 6, – С.83–90.

и одна глава в книге:

1. Microwave Synthesis and Electronic Structure Studies of Lanthanide Tetraarylporphyrin Complexes / A.S. Gorshkova, S.V. Gorbachev, E.V. Kopylova [et al.]; Apple Academic Press.: Chemical and Biochemical Technology Materials. Processing, and Reliability. Chapter 10. 2014. – 375 p.

На диссертацию и автореферат поступило четыре отзыва, все положительные, в которых отмечается, что диссертационная работа Можчиля Р.Н. удовлетворяет всем требованиям Высшей аттестационной комиссии.

В отзывах высказаны замечания:

Д.М. Коротницкой-Седловец (кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российская академия наук (ИПТМ РАН). Замечание:

Исследования, посвящённые термической стабильности металлопорфиринов иттербия (описанные в конце четвёртой главы) безусловно, представляют интерес. Однако данные результаты не вполне вписываются в общий контекст диссертации, посвящённой особенностям электронной и локальной атомной структуры порфиринов.

П.В. Мельников (кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической химии имени Сыркина Я.К. Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА – Российского технологического университета). Замечания:

1. Одной из задач исследования было проведение количественного анализа спектров РФЭС веществ с помощью математического разложения спектральных линий. К сожалению, в автореферате даже кратко не приводится алгоритм такого разложения, а приводятся лишь рисунки с его результатами. Очевидно, что эта задача нетривиальна, поскольку базовая линия в спектрах явно не горизонтальна (например, на рис. 3). Каков вид функции для отдельных компонент спектра, как определялось необходимое число для адекватной симуляции спектра, какова целевая функция оптимизации при проведении деконволюции?

2. В разделе «объекты исследования» дана расшифровка не всех исследованных комплексов, в частности $\text{Er}(\text{acac})\text{TRP}$, $\text{Er}(\text{acac})\text{TRPVr}_8$, $\text{Lu}(\text{acac})\text{TRP}$, а в имеющихся расшифровках пропущены дефисы между цифрой, обозначающей положение заместителя, и его названием.

С.В. Чапышев (доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального Научного Центра Проблем химической физики и медицинской химии Российской Академии наук). Замечания:

1. В автореферате не упомянуты физико-химические методы определения чистоты исследуемых металлопорфиринов (элементный анализ или масс-спектры высокого разрешения), что было бы желательно.

2. Не очень чётко изложено, какой базисный набор использовался в расчётах и как выбирались базисный набор и волновой функционал.

В.Ю. Аристов (доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской Академии Наук (ИФТТ РАН). Замечания:

Вместе с тем, в тексте автореферата есть опечатки и незначительные неточности. Например, на рисунках 9а и 9б отсутствует подпись по оси Y.

Несмотря на все вышеперечисленные замечания, все отзывы положительные, в которых отмечается, что диссертационная работа Можчиля Р.Н. является законченным исследованием, выполненным в актуальном направлении, а также что диссертация отвечает всем требованиям Высшей аттестационной комиссии.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что

Яшина Лада Валерьевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», является ведущим специалистом в области органической и неорганической химии, в том числе, химии металлокомплексов, и в круг её научных интересов входит изучение особенностей электронного и локального атомного строения различных комплексов металло-органических соединений. Автор 171 научной работы.

Станкевич Владимир Георгиевич - доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», является ведущим специалистом в области исследований методом рентгеновской спектроскопии, в частности

с применением синхротронного излучения. В круг его интересов входит исследование органических комплексов. Автор 55 научных работ.

Сотрудники ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН, члены лаборатории «Перспективных полифункциональных материалов», отдела кинетики и катализа, широко известны своими научными достижениями и способны оценить актуальность, новизну, научную и практическую значимость диссертационной работы. В ИПХФ РАН проводятся экспериментальные исследования макроциклов, таких, как фуллерены, фталоцианины и порфирины, а также ведутся работы по металлокомплексам.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований можно сделать вывод о существенной роли редкоземельного металла в физико-химических свойствах металлопорфиринов.

К наиболее существенным научным результатам относятся:

- Впервые установлены особенности электронной структуры валентной зоны, основных уровней и локальной атомной структуры тетраарилпорфиринов Er, Yb, Lu с помощью комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения.
- Установлено трехвалентное состояние иттербия, эрбия и лютеция в металлопорфиринах РЗМ, на что указывает спектр линий 4d эрбия, иттербия и лютеция. Также присутствуют линии 4f РЗМ металлов с мультиплетным расщеплением в валентной зоне.
- Методом резонансной фотоэлектронной спектроскопии впервые определено положение 4f состояний иттербия в металлопорфиринах при энергиях связи 12,1 и 8,2 эВ.
- Установлено частичное разрушение металлопорфиринов иттербия с лигандами брома при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме

в процессе нагрева до 150 °С. Анализ спектра уровня Br3d подтверждает частичное разрушение молекулы.

Данные комплексы впервые были исследованы с помощью комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения с применением квантово-механических расчётов, **что обуславливает новизну научных результатов.**

Полученные теоретические результаты работы будут актуальны для современной физики твердого тела и могут найти применение в современной микро и наноэлектронике, что **обосновывает теоретическую значимость исследования.**

Практическая значимость обусловлена необходимостью понимания процессов перераспределения электронной плотности и атомной структуры в металлокомплексах для их применения в прикладной медицине: лечение и диагностика онкологических заболеваний, организация транспорта лекарств в организме человека.

Достоверность научных результатов обусловлена применением современных научно обоснованных и взаимодополняющих методов исследований и диагностики материалов, комплексным анализом полученных данных, хорошим согласием экспериментальных, литературных и расчётных данных и подтверждается хорошей воспроизводимостью результатов. Приведённые результаты опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также были доложены и обсуждались на 16 российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично или в сотрудничестве при его непосредственном участии. То же относится и к написанию научных статей.

Диссертационный совет заключает, что диссертация Можчиля Раиса Николаевича является самостоятельной завершённой научной

квалификационной работой. Работа Можчиля Р.Н. полностью отвечает всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук в соответствии с п.9 Положения о присуждении учёной степени Постановления Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.

На заседании 27 сентября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Можчилю Р.Н. учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек из них 19 доктор наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящий в состав совета, проголосовали "за"- 18, "против" – 1, "недействительных бюллетеней" – 0.

Председатель

диссертационного совета

чл.-корр. РАН



Левченко Александр Алексеевич

Учёный секретарь
диссертационного совета

доктор технических наук

Курлов Владимир Николаевич.

28 сентября 2022 г.