

## **ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

### **о работе Можчиля Раиса Николаевича по кандидатской диссертации "Особенности электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе редкоземельных элементов", представленной к защите на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния**

Диссертация Р.Н. Можчиля посвящена изучению особенностей электронной и локальной атомной структуры редкоземельных (РЗМ) металлопорфиринов, которые, благодаря своим оптическим и сенсорным свойствам, достаточно активно используются в современной микро и нанoeлектронике. В области медицины данные соединения показали себя перспективными в применении для лечения и диагностики онкологических заболеваний. Исследование особенностей электронной и атомной структуры РЗМ порфиринов полезно для понимания природы их физико-химических свойств и может способствовать расширению прикладного применения этих соединений в разных областях современной науки и техники.

В ходе работы над диссертацией Р.Н. Можчилем были проведены исследования электронной структуры металлопорфиринов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), дополненных квантово-механическими расчётами в приближении теории функционала плотности (DFT). Локальная атомная структура была изучена методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) также с применением квантово-механических DFT расчётов. В ходе работы была также изучена термическая стабильность металлопорфиринов методом термогравиметрии с применением РФЭС.

Исследования электронной структуры редкоземельных металлопорфиринов методом РФЭС проводились на оборудовании центра коллективного пользования ИФТТ РАН г. Черноголовка, на электронном спектрометре "Kratos AXIS Ultra DLD". Часть исследований проводилась на российско-германской линии синхротронного центра BESSY-II (Берлин, Германия). В результате исследований были выявлены закономерности изменения электронного состояния при металлизации и при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме: Было показано, что введение атома РЗМ (Er, Yb, Lu) в центральную полость порфирина приводит к равномерному перераспределению электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-группы. Установлено трехвалентное состояние



иттербия, эрбия и лютеция в металлопорфиринах, на что указывает мультиплетное расщепление 4d спектров эрбия, иттербия, химический сдвиг и форма линии Lu4d. В спектрах валентной зоны также присутствуют линии 4f РЗМ металлов с мультиплетным расщеплением, что подтверждает трёхвалентное состояние РЗМ в металлопорфиринах. Продемонстрировано, что валентная зона данных порфиринов образована  $\pi$ -,  $\pi+\sigma$ - и  $\sigma$ -состояниями порфириновых макроциклов и 4f состояниями металлов, что подтверждается результатами квантово-механического моделирования электронной структуры порфириновых комплексов методом ТФП в молекулярном приближении. Впервые методом резонансной фотоэлектронной спектроскопии определено положение 4f состояний иттербия в валентной зоне иттербиевых металлопорфиринов.

Установлено частичное разрушение металлопорфиринов иттербия с лигандами брома при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме. При нагреве в спектрах области N1s Yb(асас)TPPBr<sub>8</sub> проявляется двухпиковая структура N1s. Спектр уровня Br3d демонстрирует два состояния брома, что находится в хорошем согласии с данными термогравиметрического анализа и подтверждает частичное разрушение комплекса.

Исследование локальной атомной структуры проводилось методом XAS на станции «Структурное материаловедение», расположенной на канале 1.36 Курчатовского центра синхротронного изучения НИЦ «Курчатовский институт».

Анализ (XANES) спектров (положение и форма «белой линии»), указывают на трёхвалентное состояние редкоземельных ионов в порфириновых макроциклах, что подтверждает данные полученные методом РФЭС. Анализ экспериментальных EXAFS - спектров и моделирование (геометрическая оптимизация) структуры РЗМ порфиринов методом теории функционала плотности продемонстрировали влияние лигандов на атомную структуру макроцикла. Согласно проведённому анализу расстояние межатомных связей РЗЭ с азотом для иттербия возрастает, в то время как для эрбия уменьшается, а длина связи эрбий – кислород уменьшается, а для иттербия не претерпевает изменений. Показано, что анализ спектров EXAFS и теоретические расчеты методом DFT дают важную информацию о трехмерной структуре макроциклов.

Диссертант продемонстрировал отличное владение методом рентгеновской спектроскопии начиная от подготовки образцов и проведения исследования и заканчивая обработкой результатов. В ходе обсуждения полученных результатов диссертант продемонстрировал хорошую теоретическую подготовку. В ходе работы над диссертацией



Р.Н. Можчиль приобрёл первоначальный навык постановки исследовательских задач и их оценки.

Результаты исследований, проведенных при работе над диссертацией, были представлены на различных международных и российских конференциях и опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных WoS и SCOPUS и РИНЦ.

Считаю, что диссертация полностью соответствует требованию ВАК, а сам Можчиль Р.Н. заслуживает присуждение учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния.

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. по специальности

01.04.07 - физика конденсированного состояния,

профессор кафедры физики твёрдого тела и наносистем

института ЛаПлаз НИЯУ МИФИ

А.П. Менушенков.

«26» апреля 2022 г



Подпись удостоверяю  
Заместитель начальника отдела  
документационного обеспечения  
НИЯУ МИФИ

В. М. Саифорова