

ОТЗЫВ НАУЧНОГО КОНСУЛЬТАНТА

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"

Можчилю Раису Николаевичу пришёл в Лабораторию спектроскопии поверхности полупроводников ИФТТ РАН в 2010 году студентом 4-го курса «Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». За время работы в ИФТТ РАН он в полной мере раскрыл свои способности в области научных исследований. Освоил исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS), начиная от приготовления образцов, заканчивая обработкой результатов исследования и обсуждением. В должной степени освоил квантово-механические расчёты в приближении теории функционала плотности (DFT).

В последнее время металлопорфирины получили широкое применение в современной электронике, например, в органических светодиодных дисплеях и сенсорах, возможность формирования тонких плёнок. Редкоземельные комплексы порфиринов являются эффективными маркерами для люминесцентной диагностики опухолей, так как обладают узкой и интенсивной линией люминесценции в ИК-диапазоне, где собственная люминесценция биотканей практически отсутствует и иттербиевые комплексы порфиринов преимущественно накапливаются в злокачественных опухолях.

Перед диссертантом были поставлены задачи цель которых заключалась в исследовании электронной и локальной атомной структуры редкоземельных металлопорфиринов. Результаты исследования электронной и атомарной структуры металлокомплексов вносят вклад в понимание пространственного распределения электронной плотности и её изменения при различных замещающих лигандах в *мезо*- и/или β -положениях макроцикла, что помогает глубже понять механизмы процессов, происходящих в данных комплексах.

Для достижения поставленных задач диссертантом были применены исследования методами РФЭС и XAS с привлечением квантово-механических расчётов. Данные методики позволяют напрямую измерить особенности электронной и атомной структуры, а в совокупностью с расчётами позволяют корректно описать полученные результаты.

Первая задача была связана с исследованиями редкоземельных металлопорфиринов методом РФЭС. Данный метод с помощью определение положения и формы спектральных линий, определение химического сдвига и энергетической структуры валентной зоны позволяет определить особенности электронной структуры исследуемых образцов. Можчилю Р.Н. исследовал широкий ряд редкоземельных порфиринов, что позволило определить особенности электронного строения макроциклов в зависимости от редкоземельного металла, лиганда в *мезо*- и/или β -положениях.

Вторая задача поставленная перед Можчилом Р.Н. состояла в исследовании стабильности металлокомплексов в сверхвысоком вакууме при термическом и рентгеновском воздействии методами РФЭС и термогравиметрии, определения возможности создания тонкоплёночных структур. Диссертант показал, что если некоторые прекурсорные соединения обладают высокой стабильностью, то исследуемые макроциклы, стабильные при нормальных условиях, подвергаются разрушению при нагреве более 150 °С.

Третья задача была связана с изучением локальной атомной структуры РЗМ порфиринов. Для решения данной задачи, Можчилом Р.Н., были проведены исследования методами EXAFS и XANES, моделирование, оптимизация геометрии атомной структуры, и расчёт электронной плотности РЗМ порфиринов методом функционала плотности. Анализ экспериментальных и расчетных данных показал хорошее согласие друг другу.

В результате решения поставленных задач Можчилом Р.Н. был получен целый ряд научных результатов, среди которых можно выделить следующие:

1. Впервые исследованы особенности электронной структуры валентной зоны, основных уровней и локальной атомной структуры тетрафенилпорфиринов Er, Yb, Lu с помощью комбинации методов XPS и XAS. Впервые методами РФЭС и XAS установлено трехвалентное состояние Er, Yb и Lu в металлопорфиринах.
2. Показано изменение электронного состояния в порфиринах после введения РЗМ в молекулы, что приводит к перераспределению электронной плотности между N-пирро и N-аза групп и появлению одного пика **N1s** состояния с энергией связи 398,2 эВ.
3. Анализ спектров валентной зоны показал присутствие π -, $\pi+\sigma$ - и σ -состояний порфириновых макроциклов, и **4f** состояний редкоземельного металла. Методом резонансной фотоэлектронной спектроскопии, определено положение **4f** состояний иттербия в иттербиевых металлопорфиринах с энергиями связи 12,1 и 8,2 эВ, характерными трёхвалентному иттербию.
4. Показано, что анализ спектров EXAFS и квантово-механические расчёты в рамках DFT обеспечивают информацию о трёхмерной структуре макроциклов.
5. Установлено частичное разрушение металлопорфиринов при термическом воздействии.

Диссертационная работа Можчиля Р.Н. включает в себя ряд новых и важных результатов. 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. Полученные результаты играют имеют большое значение в понимании процессов, отвечающих за изменения физико-химических свойств порфириновых комплексов. Результаты представленных исследований, были представлены на различных международных и российских конференциях и опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных WoS, SCOPUS и РИНЦ.

За время работы над диссертацией, в соавторстве с Можчилом Р.Н. было опубликовано 27 статей по электронной и рентгеновской спектроскопии из них пять в Q1 и пять в Q2, по теме диссертации было опубликовано 8 работ в журналах, индексируемых в международных базах данных WoS, SCOPUS и РИНЦ.

Из всего выше сказанного, считаю, что диссертация полностью соответствует требованию ВАК, а её автор Можчиль Р.Н. безусловно заслуживает присуждение учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - "Физика конденсированного состояния".

Научный Консультант:

д.ф.-м.н. по специальности

01.04.07 - физика конденсированного состояния вещества

Ведущий научный сотрудник лаборатории

спектроскопии поверхности полупроводников ИФТТ РАН.

А.М. Ионов.

«26» апреля 2022 г

Подпись Ионова А.М. заверяю:

Ученый секретарь ИФТТ РАН



А.Н. Терещенко