

## Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Федоренко Анастасии Дмитриевны «Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Диссертационная работа Федоренко Анастасии Дмитриевны посвящена теоретическому и экспериментальному изучению электронного строения широкой серии стабильных нитроксильных радикалов и комплексов меди с нитроксильными лигандами. Диссертация представлена на 132 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков и 31 таблицу. Работа состоит из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, заключения и списка литературы.

### **Актуальность темы.**

Стабильные нитроксильные радикалы находят широкое применение в качестве спиновых меток, зондов и ловушек в научных исследованиях, медицине и промышленности. Новым направлением является создание молекулярных магнетиков, которые должны обладать рядом уникальных свойств, в том числе биосовместимостью. И стабильные нитроксильные радикалы могут играть здесь важную роль. Поэтому изучение электронного строения нитроксильных радикалов, анализ распределения спиновой плотности в системе является актуальной задачей.

### **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.**

Автор вполне корректно использует современные научные методы обоснования полученных результатов, выводов и рекомендаций. Автором



детально изучены и критически проанализированы известные теоретические методы, их возможности и ограничения. Об этом убедительно свидетельствует и выбор применяемых в работе современных расчётных методов, и подбор использованной при анализе литературы, список которой содержит 195 наименований. Большим достоинством работы является сочетание экспериментальных и теоретических методов, грамотное владение которыми позволило автору справиться с поставленными задачами. Полученные автором результаты могут быть использованы при создании новых материалов на основе нитроксильных комплексов.

### **Оценка новизны и достоверности.**

Новизна представленной работы состоит в том, что впервые проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование особенностей электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов меди на их основе с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) с одной стороны, и современных методов квантовой химии, основанных на теории функционала плотности (DFT, TD-DFT), с другой. Впервые с помощью комбинации спектральных методов и квантовохимических расчётов удалось исследовать электронную структуру валентной зоны, парциальный состав верхних занятых орбиталей и нижних вакантных. Проанализировано распределение спиновой плотности по атомам и определена область локализации неспаренного электрона в радикалах и комплексах. Хорошее согласие положения и интенсивностей главных и сателлитных пиков экспериментальных и рассчитанных спектров говорит о достоверности представленных результатов. В диссертационной работе исследован широкий набор систем (изучено 16 радикалов, 4 диамагнитных аналога, 12 комплексов с участием переходных элементов), проведён детальный анализ экспериментальных спектров с привлечением результатов модельных расчётов, выполненных с использованием современных методов

квантовой химии. Изложенные в диссертации результаты были представлены и прошли апробацию на российских и международных научно-практических конференциях.

### **Замечания по диссертационной работе в целом.**

1. Литературный обзор в основном ограничивается изложением работ 70х-80х годов прошлого века. Отсутствует анализ современного состояния теории и эксперимента, не упоминается, к примеру, такой чувствительный к атомному составу метод как XANES. Хотя автор в диссертационной работе использует современные теоретические методы, такие как DFT и TD-DFT.
2. В разделе 2.4.3.2 для расчёта сателлитных структур РФЭС используется метод TD-DFT для состояния с остовной дыркой в приближении  $(Z+1)^{-1}$  (модель эквивалентной остовной дырки). Автор не объясняет, почему нельзя было использовать TD-DFT метод непосредственно для уже рассчитанного состояния с остовной дыркой.
3. В 3 главе (стр. 65-66) при обсуждении сателлитной структуры РФЭС спектра кислорода в группе C=O структуры  $D_1$  автор утверждает, что вклад АО кислорода в орбиталь HСМО незначителен (действительно, см. Рис. 28), но при этом наблюдается сателлитный пик (интенсивный переход  $VЗМО-1 \rightarrow HСМО$ , Таблица 17)! Как это можно объяснить?

В тексте диссертации имеются опечатки, которые портят впечатление о работе. Опечатки обнаружены на страницах 12, 15, 29, 34, 43, 44, 45, 46, 51, 52, 54, 57, 59, 63, 106, 114.


По результатам диссертационного исследования опубликовано 10 работ, в том числе 4 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ. Выводы диссертации обоснованы и полностью отражают основные результаты работы.

Оценивая работу в целом, следует отметить, что она выполнена на высоком научном уровне, представляет самостоятельное многоплановое исследование, которое значительно расширяет наши знания об электронном строении и распределении спиновой плотности исследованных объектов. Приведённые в отзыве замечания относятся, в основном, к оформлению и тексту и не затрагивают существа работы и полученных результатов.

Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней», а её автор Федоренко Анастасия Дмитриевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения РАН  
01.12.2015  
630090, г. Новосибирск,  
пр. Академика Лаврентьева, 5

 Рузанкин Сергей Филиппович

Тел. +7(383) 330-50-56, 3269-470

[ruzankin@catalysis.ru](mailto:ruzankin@catalysis.ru)

Подпись С.Ф. Рузанкина удостоверяю,  
Учёный секретарь Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН,

Доктор химических наук  
01.12.2015



 Козлов Денис Владимирович