

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

Диссертационная работа А.Д.Федоренко посвящена изучению связи природы магнитных взаимодействий в молекулярных системах с их электронной структурой. Актуальность и практическая значимость задачи подчеркивается наличием широкого фронта исследований по данной тематике. Работа представляет собой сочетание двух подходов – экспериментального, в котором использован целый набор спектральных методов, и теоретического, который опирается на расчеты методами квантовой химии.


А.Д.Федоренко исследовала РФЭС большой группы нитроксильных радикалов, а также ряда их диамагнитных аналогов, и комплексов двухвалентной меди с имидазол- и фенилзамещенными нитроксильными радикалами. Метод РФЭС применен также для исследования электронной структуры комплекса с нитроксильными радикалами с четырехядерным кластером меди. Методом рентгеновский эмиссионной спектроскопии изучено электронное строение парамагнитных и диамагнитных производных 3-имидазолина. Особый интерес представляет изучение межмолекулярных взаимодействий, а также взаимодействий между спинами на различных орбиталях.

Квантовохимическое исследование процессов, включающих переходы с основных орбиталей или на эти орбитали, связаны с определенными сложностями. Большинство квантовохимических программных комплексов рассчитаны на работу с процессами возбуждения и релаксации, связанными с пространством валентной области. Одним из немногих (а может быть и единственным программных комплексов), позволяющих проводить расчеты, затрагивающие электроны остова, является программный пакет АДФ, который и был использован диссертанткой в своей работе.

Тем не менее, при рассмотрении результатов расчетов имеется некоторая неясность. В большинстве спектров обнаружено наличие сателлитных структур. Автор уделяет большое внимание выяснению их природы. Для этого были выполнены расчеты

методом TD (стр.9, 11), вообще говоря, приспособленном для расчета электронных спектров молекул. К сожалению, методика использования данных этих расчетов не изложена. Можно лишь предполагать, что полученные значения энергий переходов между группами высших занятых и низших свободных орбиталей добавляются к энергии отрыва 1s электрона. Также не описана (хотя бы кратко) методика модельных расчетов РЭС (стр. 13).

Сделанные замечания носят скорее редакционный характер и не могут повлиять на положительную оценку работы. А.Д.Федоренко выполнен большой объем как экспериментальной, так и вычислительной работы. Полученные результаты подробно обсуждены автором. Представленная диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание искомой ученой степени, а А.Д.Федоренко заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Профессор кафедры квантовой химии
Института химии Санкт-Петербургского
государственного университета, д.х.н., профессор  Барановский
Виктор Иванович

1 декабря 2015 г.

190504 Санкт-Петербург, Университетский пр. 26

Тел (812) 4284107

baranovs256@mail.ru



В. И. Барановский

02.12.2015