

ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ

диссертации ФЕДОРЕНКО Анастасии Дмитриевны на тему: "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 посвящена изучению электронной структуры нитроксильных радикалов и их соединений с атомами переходных металлов. Последние особенно актуальны в связи с разработкой нового класса веществ, так называемых молекулярных магнетиков. Хотя в работе исследуются комплексы "немагнитной" меди, но методы рентгеновской и фотоэмиссионной спектроскопии дают информацию об эффектах, обусловленных сильным обменным взаимодействием, которое приводит к магнетизму в атомах с незаполненной 3d-оболочкой, таких как никель, кобальт, железо. В данном случае рассматривается внутриатомное обменное ("спин-спиновое" по терминологии автора) взаимодействие остоной 2p-дырки и 3d-валентных электронов меди.

Поглощенный фотон создает дырку на внутреннем уровне атома и фотоэлектрон, энергия которого регистрируется детектором. Разность энергий фотона и фотоэлектрона измеряет энергию атомного остатка. Кулоновское взаимодействие фотодырки с валентными электронами позволяет экспериментально определить энергии химических сдвигов на заданном элементе, которые зависят от его окружения. Чемпион по химсдвигам углерод, как обычно, (см. рис. 1), но и на атомах азота и кислорода также видна сателлитная структура 1s-спектров. Кроме того, фотоэмиссионная спектроскопия позволяет исследовать перенос электрона из связи на возбужденный атом в процессе экранирования фотодырки, что и сделано в работе.

Важным результатом диссертации является изучение эффектов мультиплетного расщепления в фотоэмиссионной спектроскопии конденсированного вещества. Показано, что мультиплетное расщепление в спектрах s-p-элементов (C, N, O) мало, в то время как в 3d меди оно на порядок больше. Обменное взаимодействие остоной 2p-дырки и валентной 3d-дырки в на ионе меди приводит к расщеплению Cu 2p_{3/2} линии на несколько эВ. Это проявление пространственной локализации 3d волновой функции и, как следствие, ее сильного перекрытия с 2p-функцией.

У меня нет никаких сомнений, что данные результаты правильные и обоснованные, поскольку они опираются на огромную подготовительную работу, сделанную автором по



аттестации (теоретической и экспериментальной) используемой методики и научные традиции новосибирской школы рентгеновской спектроскопии.

Критические замечания.

1. В таблице 1 приведены количественные характеристики спектров радикалов. Автор ограничился только положением центров линий. Для того, чтобы представлять вероятности обсуждаемых процессов, надо иметь информацию о величине пиков или их площади, которая, к сожалению, отсутствует в таблице.

2. Возникают вопросы по рис. 3 б. под названием теоретические $O\ K$ -спектры. Что именно на нем изображено: парциальная плотность $O\ 2p$ состояний, или плотность молекулярных состояний, содержащих некоторый процент $O\ 2p$ атомных орбиталей? Рассчитывались ли вероятности дипольных переходов?

3. На мой взгляд требуется более детальное обсуждение определение величины спин-спинового расщепления (расстояние между пиками В и С на рис. 7). Если пик С приходится на максимум экспериментального спектра, то пик В попадает на его минимум. Хорошо, пусть таков результат подгонки четырьмя гауссианами (или чем-то в этом роде). Но почему площади пиков отличаются в разы? Почему одна спиновая конфигурация предпочтительнее другой?

Отмеченные недостатки, тем не менее, никаких конкретных результатов работы не отменяют.

Внимательное чтение диссертации убеждает, что выводы, сделанные автором, и формулировка основных положений, выносимых на защиту, верны и не вызывают возражений. Наиболее значительные результаты диссертации проанализированы выше и им уже дана весьма высокая оценка. Диссертация представляет цельное исследование, содержит четкие формулировки цели работы и соответствующие им выводы. Новизна исследования характеризуется выбором темы, оригинальностью подхода к обработке экспериментальных данных.

В целом можно утверждать, что диссертация А.Д. Федоренко выполнена на весьма актуальную тему и на высоком научном уровне. В диссертации решена задача, имеющая существенное значение для физической химии, развит метод рентгеновской и фотоэмиссионной спектроскопии для получения количественной информации об основном и возбужденных состояниях нового перспективного класса соединений. Включенные в диссертацию материалы получили своевременное и достаточное отражение в научной печати

и докладах на конференциях. Они известны научной общественности, цитируются и обсуждаются.

Считаю, что диссертация "Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе" удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор ФЕДОРЕНКО Анастасия Дмитриевна по результатам своих научных исследований заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

Доктор физико-математических наук, профессор
Главный научный сотрудник, отдел теоретической физики
ФГБУН Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

Гребенников Владимир Иосифович

12 ноября 2015 г.

620099, Екатеринбург, Ковалевской 18, тел. +7(343)3783799, greben@imp.uran.ru



Подпись *Гребенникова*
заверяю
Руководитель общего отдела
Лямина - Н.Ф. Лямина
"12" "11" 2015г.