

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ФГБУН Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
член-корреспондент РАН В.К. Иванов



ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу **Вебера Сергея Леонидовича** на тему **«СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА В МИКРОВОЛНОВОМ, ТЕРАГЕРЦОВОМ И ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНАХ»**, представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертация С.Л. Вебера посвящена исследованию магнитоактивных соединений высокоспиновых ионов кобальта(I,II), а также ионов меди(II) с нитроксильными радикалами в нескольких частотных диапазонах – от микроволнового до инфракрасного. Исследуемые соединения относятся к классу молекулярных магнетиков, активно изучаемых в мире в виду перспективы их использования в качестве ключевых элементов квантовых компьютеров и устройств хранения информации нового поколения. Спектроскопия таких объектов чрезвычайно важна, поскольку позволяет получать точную информацию о спиновой и электронной системе, что в свою очередь необходимо для построения детальных магнитоструктурных корреляций с целью последующего направленного синтеза молекулярных магнетиков с заданными свойствами. Кроме того, в случае мономолекулярных магнитов спектроскопия необходима для развития подходов переноса спиновой когерентности с одних уровней на другие с целью управления спиновым состоянием (намагниченностью) данных объектов. Применение в исследованиях спектроскопических методов нескольких частотных диапазонов – от микроволнового до инфракрасного – позволило исчерпывающе охарактеризовать как спиновые, так и электронные состояния исследуемых систем, установить детальные магнитоструктурные корреляции, объяснить термохромные свойства. Создание нового экспериментального метода исследования спиновой динамики магнитоактивных соединений под действием лазерного терагерцового излучения позволило провести

уникальные эксперименты по изучению влияния терагерцового излучения на метастабильное состояние фотопереключаемого комплекса меди(II) с нитроксильными радикалами. Кроме того, с учетом рассмотренных теоретических моделей и развитых экспериментальных возможностей были предложены новые подходы исследования мономолекулярных магнитов с целью разработки протоколов манипулирования их намагниченностью. Все вышеперечисленное говорит о безусловной актуальности выбранного С.Л. Вебером направления исследования как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

Диссертационная работа вобрала в себя множество новых результатов, заключающихся как в существенном техническом развитии метода ЭПР-спектроскопии применительно к исследованию объектов молекулярного магнетизма, так и комплексном многодиапазонном исследовании магнитоактивных соединений кобальта(I,II), а также меди(II) с нитроксильными радикалами с целью выявления детальных магнитоструктурных корреляций, исследования процессов термо- и фотопереключения, определения их механизмов. Выполненные комплексные исследования химических объектов физическими методами соответствуют специальности физическая химия, поскольку демонстрируют экспериментальное определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекулярных соединений, а также их спектральные характеристики. Работа выполнена на хорошем экспериментальном уровне, полученные результаты надежны, так как во многом базируются на анализе экспериментальных данных нескольких методик, а также на результатах квантовохимических расчетов. Представленный в диссертационной работе материал полностью опубликован, общее число статей – 26. Большая часть статей опубликована в международных журналах высокого уровня, включая журналы химического, физико-химического и физического профиля, такие как Polyhedron, Dalton Transactions, Inorganic Chemistry, Journal of the American Chemical Society, Journal of Materials Chemistry C, Materials, The Journal of Physical Chemistry A, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Journal of Magnetic Resonance, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. Наукометрические базы данных показывают, что некоторые из этих работ хорошо цитируются.

Диссертация состоит из введения, главы литературного обзора, шести глав с изложением результатов и их обсуждением, а также вспомогательных разделов – заключение, основные результаты и выводы, список сокращений и условных обозначений, список цитируемой литературы. Диссертация изложена на 294 страницах, включает 124 рисунка, 11 таблиц и список использованной литературы из 379 наименований. **Во**

введении поставлена цель исследования, определены решаемые задачи, изложена новизна и актуальность полученных результатов. В **литературном обзоре**, представленном на 69 страницах, вводится общее понятие молекулярного магнетизма, описываются явления спинового кроссовера, «неклассического» спинового кроссовера, мономолекулярного магнетизма, приводится информация о таких ключевых для молекулярного магнетизма методах как магнетохимия, электронный парамагнитный резонанс и инфракрасная спектроскопия, также излагаются результаты ЭПР-исследований магнитоактивных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, выполненных ранее в МТЦ СО РАН.

Вторая глава диссертационной работы посвящена развитию методов исследования электронным парамагнитным резонансом молекулярных магнетиков на базе 3d-металлов в микроволновом и терагерцовом диапазонах. Описано создание высокочувствительного датчика для ЭПР-спектрометра, работающего в диапазоне 9 ГГц, с использованием материала германата висмута. Детально описана станция ЭПР-спектроскопии на уникальной научной установке «Новосибирский лазер на свободных электронах», созданная Вебером С.Л., приведены схемы возможных экспериментов по исследованию ТГц-индуцированной спиновой динамики, на примере комплекса высокоспинового кобальта(II) и комплекса меди(II) с нитроксильными радикалами приводятся результаты исследования ТГц-индуцированной температурной динамики изучаемых образцов, теоретически рассмотрен процесс переноса заселенностей между спиновыми уровнями мономолекулярного магнита со спином $S=3/2$ посредством импульсного излучения терагерцового и СВЧ-диапазонов.

В **третьей главе** подробно рассмотрено температурное поведение эффективного g-фактора спиновой триады нитроксил-медь(II)-нитроксил обменносвязанного кластера в цепочно-полимерных комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами. Рассмотрены экспериментальные особенности получения такой зависимости как из порошковых спектров, так и из спектров монокристалла. Интерпретация температурной зависимости была сделана в рамках трех возможных моделей магнитоструктурного перехода в исследуемых комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами: (i) постепенные структурные изменения в октаэдре CuO_6 , (ii) усреднение наблюдаемых параметров, обусловленное динамическим эффектом Яна-Теллера и (iii) статические спиновые триады, связанные сильным межкластерным обменным взаимодействием. В рамках рассмотрения каждой модели приводятся ее сильные и слабые стороны.

В **четвертой главе** описаны результаты исследования термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами методом инфракрасной спектроскопии, а также спектроскопии видимого диапазона. Было показано, что ИК-

спектроскопия чувствительна к происходящим магнитоструктурным переходам, которые проявляются в ИК-спектрах как появление и исчезновение ряда полос поглощения. Анализ температурной зависимости величины абсорбции этих полос позволяет отслеживать структурные изменения в комплексах. Было показано, что в случае затянутого по температуре магнитоструктурного перехода в комплексе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ есть только два типа инфракрасных спектров, отнесенных высокотемпературной и низкотемпературной фазе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, переходящие друг в друга. Таким образом, инфракрасная спектроскопия позволила однозначно исключить возможность плавных изменений геометрии октаэдра CuO_6 в процессе магнитоструктурного перехода. Исследования, выполненные в видимом и ближнем ИК диапазонах, объяснили природу наблюдаемого для комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ термохромизма, что необходимо для создания в дальнейшем магнитоактивных систем с заданными оптическими свойствами.

В **пятой главе** излагаются результаты применения развитых в предыдущих главах подходов исследования методом ЭПР и ИК молекулярных и цепочно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. На примере восьми различных соединений, демонстрирующих магнитоструктурные аномалии, показана информативность метода ЭПР в определении топологии и характерной амплитуды обменных взаимодействий в таких системах. Метод ИК-спектроскопии показал высокую чувствительность как к магнитоструктурным, так и чисто структурным перестройкам. Было показано, что применение ЭПР и ИК существенно дополнило базовую экспериментальную информацию, получаемую методом РСА и магнитометрии.

Шестая глава посвящена исследованию процессов фотопереключения комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Был исследован процесс релаксации метастабильного фотопереключенного состояния соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в основное под действием терагерцового излучения. Было сделано заключение, что наблюдаемое ускорение релаксации является следствием повышения температуры кристалла в результате поглощения ТГц-излучения. Кроме этого, исследование процессов термо- и фотопереключения методом ИК-спектроскопии позволило сделать выводы о структурных особенностях фотопереключенных состояний в сравнении с термопереключенными. Было показано, что геометрии обменносвязанного кластера медь(II)-нитроксил при термо- и фотопереключении совпадают, тогда как в других участках полимерной цепи могут наблюдаться структурные отличия данных состояний.

Седьмая глава диссертации описывает применение терагерцовой спектроскопии к исследованию высокоспиновых ионов кобальта в степени окисления +1 и +2. Исследование серии высокоспиновых гексахлорклатрохелатов кобальта(I) на

терагерцовой станции синхротронного центра BESSYII позволило установить величину расщепления в нулевом магнитном поле с точностью, заведомо превышающей точность определения этого параметра квантовохимическими методами и посредством анализа магнитохимических данных. Высокая точность определения энергии расщепления позволила зарегистрировать экспериментально зависимость данного параметра от температуры. При исследовании терагерцовой ЭПР-спектроскопией серии твердых растворов мономолекулярного магнита пивалата кобальта(II) была показана нетривиальная зависимость магниторезонансных параметров иона от степени разбавления диамагнитным аналогом на базе цинка(II). Комплексное исследование данного наблюдения такими методами как РСА, магнетохимия, ЭПР-спектроскопия 9 ГГц, ТГц ЭПР-спектроскопия и квантовая химия позволили установить определяющее влияние неизоструктурной диамагнитной матрицы на статические и динамические характеристики мономолекулярного магнита. Принимая во внимание практическую значимость магниторазбавленных систем как конструктивных блоков в квантовых технологиях, сделан вывод о целесообразности системного анализа методом квантовой химии влияния неизоструктурных диамагнитных матриц на свойства мономолекулярных магнетиков.

К наиболее интересным и важным с практической точки зрения результатам, которые были получены в диссертационной работе Вебером С.Л. и которые несомненно являются серьезным вкладом в развитие области молекулярного магнетизма, можно отнести следующее:

1. Разработана методология исследования влияния терагерцового излучения на спиновую динамику парамагнитных систем с ЭПР детектированием. Создана не имеющая мировых аналогов станция ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на уникальной научной установке «Новосибирский лазер на свободных электронах». Теоретически продемонстрирована возможность манипулирования намагниченностью мономолекулярного магнита путем резонансного воздействия циркулярно-поляризованным терагерцовым излучением на его спиновую систему.
2. Развита новые подходы получения и интерпретации температурной зависимости эффективного g -фактора и обменного взаимодействия в трехспиновых кластерах комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами.
3. Показан характер проявления магнитоструктурного перехода комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами в ИК-спектрах среднего и дальнего ИК-диапазонов, проведено отнесение ключевых полос поглощения соответствующим колебаниям. Установлено, что в процессе реализации магнитоструктурного перехода происходит

образование новой структурной фазы с постепенным замещением предшествующей, а в промежуточных температурах данные фазы сосуществуют.

4. Показано, что оптические свойства комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами в видимом диапазоне определяются нитроксильными радикалами, тогда как фрагмент $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ вносит основной вклад в ближний ИК-диапазон. Наблюдаемый термохромизм комплексов обусловлен спектральным сдвигом полос поглощения нитроксильных радикалов в сторону более высоких энергий при магнитоструктурном переходе в низкотемпературное состояние, а также появлением новой полосы поглощения, отнесенной к полосе с переносом заряда.
5. Впервые продемонстрирована возможность фотопереключения в метастабильное состояние комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с мотивом «голова-хвост», содержащих двухспиновые кластеры медь(II)-нитроксил. Установлено, что структуры фотоиндуцированного и термоиндуцированного состояний в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами могут отличаться. Для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ структуры фото- и термоиндуцированного состояний совпадают, тогда как в случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в процессе фотоиндуцированного перехода пропильная группа нитроксильного радикала сохраняет геометрию низкотемпературного состояния, несмотря на то, что обменные кластеры принимают геометрию высокотемпературной фазы.
6. Применен комплексный подход исследования методами ЭПР- и ИК-спектроскопии ряда молекулярных магнетиков на основе ионов меди(II) и нитроксильных радикалов, позволивший определить их магнитно-резонансные параметры, охарактеризовать как внутри-, так и межкластерные обменные взаимодействия и изучить структурную динамику в процессе термоиндуцированных магнитоструктурных переходов.
7. Для ряда высокоспиновых гексахлороклатрохелатов кобальта(I) методом терагерцовой ЭПР-спектроскопии определены параметры магнитной анизотропии, показана их зависимость от температуры, предложены модели для объяснения данного эффекта. Изучено влияние диамагнитного разбавления на статические и динамические свойства мономолекулярного магнита на основе иона кобальта(II) $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{piv})_2(2\text{-NH}_2\text{-Py})_2$.

Сформулированные в диссертации заключения вполне обоснованы и базируются на представительном ряде изученных объектов, а также разнообразии экспериментальных подходов. Высококвалифицированное применение экспериментальной техники для решения поставленных в диссертации задач, большой объем полученной информации, а также критический анализ собственных экспериментальных данных и литературных

сведений обеспечивает высокую степень достоверности главных результатов диссертационного исследования и основанных на них общих выводов. Представленные в диссертации данные несомненно являются новыми и оригинальными. Таким образом, положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, сформулированные выводы и практическая значимость не подлежат сомнению.

Материалы работы представлены достаточно подробно и наглядно; представление данных в виде разнообразных таблиц и рисунков способствует хорошему восприятию полученных результатов. Выводы, представленные в конце каждой главы, а также в конце диссертации, обоснованы и логичны. В целом материал диссертации изложен хорошим языком. Личный вклад автора не вызывает сомнений. Автореферат в достаточной степени передает содержание диссертационной работы.

По тексту диссертации можно сделать следующие вопросы и замечания:

1. В разделе 2.1. «Высокочувствительный датчик ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на базе диэлектрического материала германат висмута» выполнено сравнение основных характеристик ЭПР-датчика на базе сапфира и германата висмута. Однако, сравнение распределения магнитной компоненты СВЧ-поля вдоль оси цилиндров не проводилось. Как можно охарактеризовать используемые вставки по этому параметру, который в значительной степени определяет качество получаемых данных ЭПР?
2. На станции ЭПР-спектроскопии Новосибирского лазера на свободных электронах терагерцовое излучение заводится в СВЧ-резонатор сверху – перпендикулярно магнитному полю B_0 . Важно ли учитывать в обсуждаемых экспериментах углы между волновым вектором k падающей на образец терагерцовой волны и направлением магнитного поля B_0 электромагнита ЭПР-спектрометра?
3. Представленная на рисунке 75б абсорбционная полоса низкотемпературной фазы запрессованного в таблетку KBr соединения $Cu(hfac)_2L^{Me}$ демонстрирует двоение, в отличие от полосы низкотемпературной фазы $Cu(hfac)_2L^{Me}$, полученной для монокристалла (рис. 75а). Чем данное двоение может быть объяснено? В тексте это не обсуждается.

Приведенные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации и не снижают высокой оценки выполненного исследования в целом. Диссертационная работа Вебера С.Л. представляет собой законченное и результативное научное исследование, выполненное в области молекулярного магнетизма на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Диссертантом решена важная научно-

техническая проблема, имеющая существенное значение для области молекулярного магнетизма: разработана методология исследования методом ЭПР спиновой динамики парамагнитных систем под действием терагерцового излучения, а также развиты комплексные подходы исследования методами ЭПР и ИК-спектроскопии магнитоактивных соединений меди и кобальта с целью получения ключевой магнитоструктурной информации в интересах молекулярного магнетизма.

Материал диссертации Вебера С.Л. можно использовать как фундаментальную основу для последующего развития исследований молекулярных магнетиков в терагерцовом диапазоне, а также как специализированное учебное пособие для химиков и физиков, работающих в области молекулярного магнетизма, определяющее современный исследовательский уровень по ключевым экспериментальным методикам в данной области. Полученные результаты и основные выводы могут быть востребованы в академических институтах (ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, ИМХ РАН, ИОХ РАН, ИНХ СО РАН, МТЦ СО РАН), а также в высших учебных заведениях (химфак МГУ, РХТУ, университеты Новосибирска, Нижнего Новгорода, Казани, Санкт-Петербурга, Ростова и др.).

Автореферат диссертации и публикации адекватно отражают основное содержание работы. Материал диссертации опубликован в 26 статьях в профильных изданиях из списка ВАК (25 – в англоязычных журналах и 1 – в российском, подавляющее количество – журналы первого и второго квартилей). Высокий уровень публикаций подтверждает актуальность, новизну, достоверность и востребованность полученных результатов.

Диссертация Вебера Сергея Леонидовича соответствует специальности 1.4.4 – физическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Диссертация является научно-квалификационной работой высокого уровня, в которой на основании выполненных автором исследований разработана новая методология изучения молекулярных магнетиков в терагерцовом диапазоне, развиты комплексные подходы исследования молекулярных магнетиков в нескольких частотных диапазонах, изучены новые магнитоактивные соединения, что по совокупности можно квалифицировать как новое крупное научное достижение.

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции «Координационная химия» ученого совета ИОНХ РАН (протокол №7 от 27 октября 2022 г.).

Отзыв составил:

Г.н.с. лаборатории магнитных материалов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

д.х.н. Минин Вадим Викторович

119991, Москва, Ленинский просп., 31

info@igic.ras.ru

+7(495) 952-07-87

2 ноября 2022 г.

Подпись руки _____
удостоверяю _____
Зас. протокольным
отд. ИОНХ РАН _____

