

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Вебера Сергея Леонидовича

**«Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах»,**

представленной на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук по специальности  
1.4.4. Физическая химия (физико-математические науки)

Диссертационная работа Вебера Сергея Леонидовича посвящена развитию спектроскопических методов исследования парамагнитных соединений, включающих в свой состав ионы меди и кобальта, в интересах молекулярного магнетизма. В работе описаны как технические аспекты развития экспериментальных подходов спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в микроволновом и терагерцовом диапазонах, так и результаты фундаментальных исследований магнитоактивных соединений меди(II) с нитроксильными радикалами в нескольких спектральных диапазонах методами ЭПР и ИК-спектроскопии, а также высокоспиновых комплексов кобальта(I) и кобальта(II) в микроволновом и терагерцовом диапазонах. Среди прикладных результатов работы важно отметить выполненное улучшение характеристик датчика ЭПР-спектрометра диапазона 9 ГГц, позволившее более чем в полтора раза повысить его чувствительность, а также значительно улучшить качество базовой линии. Также, яркой технической частью диссертации является создание станции ЭПР-спектроскопии на Новосибирском лазере на свободных электронах, позволившей выполнить ряд уникальных экспериментов, а также развить экспериментальные методы для исследования динамических процессов, индуцируемых в спиновой системе мономолекулярных магнитов импульсами терагерцового излучения. Исследование методом ЭПР в нескольких частотных диапазонах комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующими магнитоструктурные перестройки, позволило наглядно продемонстрировать явление температурной зависимости g-фактора трехспинового обменного кластера в таких системах, также была выполнена последующая интерпретация наблюдаемого поведения g-фактора в рамках трех возможных моделей магнитоструктурного перехода. Исследование данных комплексов методом ИК-спектроскопии позволило установить сосуществование двух структурных фаз в процессе затянутого по температуре магнитоструктурного перехода. Результаты исследования комплексов в ближнем ИК- и видимом диапазоне объяснили природу термохромизма данных систем, что позволило выработать предложения для получения магнитоактивных систем на основе меди(II) с нитроксильными радикалами с заданными оптическими свойствами. Было показано эффективное применение методов ЭПР- и ИК-спектроскопии к характеристике широкого круга молекулярных и цепочно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами в задачах выявления и характеристики внутри- и межмолекулярных каналов обменного взаимодействия, а также определения температуры структурных переходов (при их наличии). Следует также отметить результаты исследований процессов фотопереключения систем меди(II) с нитроксильными радикалами, также выполненных

методами ЭПР и ИК-спектроскопии с фотовозбуждением переключаемых кластеров инфракрасным и терагерцовым излучением. Впервые была показана возможность фотопереключения комплексов, содержащих двухспиновые обменные кластеры медь(II)-нитроксил, также впервые было исследовано влияние терагерцового излучения на процессы релаксации обменных кластеров из метастабильного в основное состояние. Методом ИК-спектроскопии была показана эквивалентность структуры термо- и фотопереключенного обменного кластера меди(II) с нитроксильным радикалом. Использование ЭПР-спектроскопии терагерцового диапазона в исследованиях высокоспиновых комплексов кобальта(I) и кобальта(II) позволило с высокой точностью определить параметры спинового гамильтониана этих систем, чего нельзя сделать в настоящее время другими методами. Более того, в случае комплексов кобальта(I) впервые была продемонстрирована температурная зависимость данных параметров. Для мономолекулярного магнита (МММ) на базе кобальта(II) было показано определяющее влияние неизоструктурной диамагнитной матрицы на магнитные параметры данного МММ. Таким образом, в данной диссертационной работе заложены основы нового научного направления – комплексного спектроскопического исследования структуры и динамики молекулярных магнетиков.

Можно сказать, что диссертационная работа имеет классическую структуру и состоит из введения, семи глав, в одной из которых выполнен обзор литературы, заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений, а также списка цитируемой литературы.

Во введении изложена актуальность темы исследований, описана степень разработанности темы, поставлены цель и задачи исследования, указана научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость, описаны методология и методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов, описан личный вклад соискателя, обосновано соответствие специальности 1.4.4 – физическая химия.

В первой главе выполнен литературный обзор по теме диссертационной работы. Область молекулярного магнетизма довольно обширна, и написание достаточно полного, и при том приемлемого по объему литературного обзора представляет собой непростую задачу, с которой, можно сказать, автор диссертационной работы успешно справился. В литературном обзоре представлена информация, необходимая для последующего прочтения диссертационной работы.

В главе 2 описана работа по созданию высокочувствительного датчика ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на базе диэлектрического материала германат висмута. Кроме этого, описана станция ЭПР-спектроскопии, созданная автором диссертационной работы на Новосибирском лазере на свободных электронах (ЛСЭ). Кроме описания полученных технических характеристик самой станции и ЛСЭ, отдельное внимание уделено изложению разработанных методов исследования магнитоактивных материалов с применением данного оборудования.

Третья глава посвящена вопросам корректного получения температурной зависимости эффективного g-фактора спиновой триады нитроксил-медь(II)-нитроксил в магнитоактивных соединениях семейства  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  с целью последующей интерпретации полученной зависимости в рамках различных моделей

магнитоструктурного перехода. Примечательно, что анализ данных метода ЭПР-спектроскопии позволил рассчитать кривую эффективного магнитного момента соединения  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ , с хорошей точностью совпадающую с экспериментально измеренной кривой, что косвенно подтвердило корректность развитых подходов.

В четвертой главе описывается применение метода ИК-спектроскопии к исследованию магнитоструктурных переходов в семействе цепочно-полимерных комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  меди(II) с нитроксильными радикалами. Были выявлены термоиндуцированные особенности ИК-спектров, показано, что в случае затянутых по температуре магнитоструктурных переходов имеет место сосуществование при промежуточных температурах низкотемпературной и высокотемпературной структурной фазы вещества. Также было показано влияние пробоподготовки на протекание магнитоструктурного перехода. Анализ полученных экспериментальных данных соединений  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  в ближнем ИК- и видимом диапазонах позволил интерпретировать наблюдаемые электронные спектры и объяснить термохромизм этих комплексов.

Пятая глава демонстрирует широкое и эффективное применение ЭПР-спектроскопии и ИК-спектроскопии к исследованию комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Так, на нескольких примерах была показана высокая информативность метода ЭПР-спектроскопии в вопросах определения наиболее эффективных каналов внутри- и межмолекулярного обменного взаимодействия. Кроме этого, конечно, ЭПР был использован для получения точных значений g-тензоров исследуемых систем. Метод ИК-спектроскопии продемонстрировал высокую чувствительность к структурным перестройкам, происходящим в исследуемых системах при изменении температуры. Было показано, что ЭПР- и ИК-спектроскопия не только в значительной степени дополняют данные, полученные методом магнитометрии и рентгеноструктурного анализа, но также позволяют получить новую информацию, необходимую для описания наблюдаемых магнитных явлений.

Шестая глава посвящена исследованию явления фотопереключения магнитоструктурных состояний в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами квантами ближнего ИК- и видимого диапазонов. Для характеристики состояния исследуемых веществ использовалась как ЭПР-спектроскопия, так и ИК-спектроскопия. Методом ИК-спектроскопии было показано, что геометрия обменносвязанных кластеров медь(II)-нитроксил совпадает для термопереключенного и фотопереключенного состояний. Также в проведенных исследованиях была впервые показана возможность фотопереключения двухспиновых кластеров медь(II)-нитроксил. На станции ЭПР-спектроскопии Новосибирского лазера на свободных электронах было исследовано влияние возбуждения колебательного спектра комплекса  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$  на процессы релаксации его фотопереключенного метастабильного состояния в основное. Был сделан вывод, что наблюдаемое ускорение релаксации происходит за счет нагрева соединения терагерцовым излучением.

В седьмой главе приводятся результаты исследования серии высокоспиновых комплексов кобальта (I) и кобальта(II) методом терагерцовой ЭПР-спектроскопии. Так, в случае высокоспиновых комплексов кобальта (I) были получены параметры D и E тензора

расщепления в нулевом магнитном поле, выполнено сравнение полученных величин с данными магнитометрии и квантовохимического анализа. Экспериментально показана зависимость параметров тензора расщепления в нулевом магнитном поле от температуры, обсуждены возможные причины данного явления. Исследования высокоспинового комплекса пивалата кобальта(II) и его твердых растворов с диамагнитным аналогом пивалата цинка(II) позволили набором экспериментальных методов, в том числе ЭПР-спектроскопией микроволнового и терагерцового диапазонов, детально описать влияние неизоструктурной матрицы на статические и динамические параметры спинового гамильтониана. Было показано, что при низких концентрациях парамагнитных центров диамагнитная матрица определяет геометрию окружения кобальта(II), и, соответственно, его магнитные характеристики. Данное наблюдение позволяет предсказывать магнитные свойства мономолекулярных магнитов в диамагнитных средах, что в том числе важно с прикладной точки зрения.

Принимая во внимание используемые и развиваемые автором методы исследования, объекты исследования, обозначенные задачи и достигнутые результаты, можно заключить, что диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по пунктам 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования»

Автор определяющим образом принимал участие в создании станции ЭПР-спектроскопии на ЛСЭ, большинство экспериментальных данных получено и проанализировано автором лично, либо при его непосредственном участии. Сделанные соискателем выводы обоснованы, значимы и достоверны. Все представленные в диссертационной работе результаты опубликованы в 26 статьях в авторитетных научных журналах физического и химического профиля, многократно докладывались на российских и международных конференциях. Автореферат диссертационной работы в достаточной мере отражает ее содержание.

При прочтении работы возникли следующие замечания и вопросы:

- 1) На подписи к рисунку 99 содержится опечатка «модилерование».
- 2) В подписи к рисунку 91 приведен параметр моделирования кривой магнитного момента  $zJ/k = -1.3$  К, но не приведена расшифровка используемых обозначений.
- 3) Писать «на кривой эффективного магнитного момента видно значительное антиферромагнитное взаимодействие» не совсем корректно, т.к. установить наличие антиферромагнитного взаимодействия позволяет анализ кривой эффективного магнитного момента.
- 4) Может ли поведение кривой магнитного момента, представленной на рисунке 91а, быть объяснено тензором расщепления в нулевом магнитном поле?
- 5) Использование приближения эффективных мультиплетов при анализе спинового гамильтониана обменносвязанного кластера нитроксил-медь(II)-нитроксил предполагает, что энергия внутрикластерного обменного взаимодействия значительно превышает все

остальные вклады в спин-гамильтониан, в том числе Зеемановскую энергию электронных спинов. Именно в рамках этого допущения получены выражения для g-факторов соответствующих мультиплетов и выполнен последующий анализ поведения эффективного g-фактора. Насколько корректным остается данное допущение в случае применения высокопольной ЭПР-спектроскопии, например, с частотой СВЧ 244 ГГц, когда электронная Зеемановская энергия имеет заметную величину порядка  $10 \text{ см}^{-1}$ ?

Несмотря на указанные замечания, следует отметить общую положительную оценку диссертационной работы.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости, представленная диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Сергей Леонидович Вебер, заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. - физическая химия.

Доктор физико-математических наук по специальности  
01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,  
профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории химии и физики свободных радикалов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук.

email: [chemphy@kinetics.nsc.ru](mailto:chemphy@kinetics.nsc.ru)

тел.: +7 383 333-22-97

Кулик Леонид Викторович

14.11.2022

630090, Новосибирск, Институтская ул., 3.

Подпись Кулика Л.В.

удостоверено



Ученый секретарь:  
ИХКГ СО РАН  
к.ф.-м.н.  
Пырева А.Г.