

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

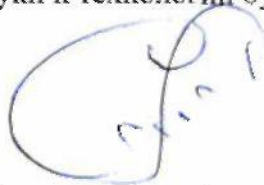
Представляемая работа посвящена развитию методов «дипольной спектроскопии» в частотном диапазоне от единиц ГГц до сотен ТГц, от ЭПР 3-см диапазона до ближнего ИК, с использованием как электрической, так и магнитной компонент электромагнитного поля, в приложенном внешнем постоянном магнитном поле для изучения магнитных и магнитоструктурных свойств магнитных координационных соединений ионов переходных металлов, в том числе с парамагнитными лигандами, и их координационных полимеров в широком диапазоне температур. В работе органично сочетаются очень интересные объекты исследования и уникальные экспериментальные подходы, которые в такой комплексной и исчерпывающей форме, по-видимому, ранее никогда не применялись, а многие из которых созданы впервые.

Комплексы ионов меди с нитроксильными лигандами и их цепочечные полимеры оказались способными демонстрировать широкий спектр магнитного, магнитоструктурного и фотоиндуцированного магнитоструктурного поведения, образуя так называемые «дышащие кристаллы» с температурно-индуцированными структурными подвижками и коррелирующими с ними изменениями межспиновых обменных взаимодействий медь-парамагнитный лиганд, приводящими к переключению магнитной связи между центрами и как следствие магнитной структуры. Более того, оказалось, что такие магнитные перестройки можно индуцировать светом, а контролируемое «выключение» обратно в основное состояние можно производить более мягким ТГц-излучением, магнитное состояние также оказалось чувствительно к внешнему давлению. В работе представлено подробное исследование свойств подобных магнитоактивных систем, открывающим потенциальные перспективы для их использования в качестве магнито-, опто-, термо- и баро-управляемых функциональных материалов. Конечно, временной горизонт выхода таких материалов из исследовательских физико-химических лабораторий на технологические линии промышленных производств не близок, прежде всего в силу пока требуемых для них криогенных температур, но думаю, что можно с умеренным оптимизмом ждать практического выхода из таких исследований, имея в качестве ярких примеров, например, магниторезистивные головки в современных жестких дисках или термохромные температурные метки.

В работе развит и применяется уникальный по своей широте комплекс экспериментальных методов, плавно соединяющих ЭПР и ИК спектроскопию и выводящих их из комфортных для них ниш чисто магнитодипольной спектроскопии в резонаторе и чисто электродипольной спектроскопии поглощения. В качестве маркерных примеров можно привести оптимизацию диэлектрической вставки в резонатор ЭПР спектрометра для замены стандартной сапфировой, которая дает большой собственный сигнал ЭПР, особенно в области больших  $g$ -факторов, критичных для данной работы (здесь главными становятся диэлектрические свойства материала, используемые для модификации геометрии электромагнитного поля в резонаторе и усиления магнитной компоненты на образце, частично за счет усиления электрической компоненты, и связанного с ней электрического дипольного поглощения, в объемном материале вставки), применение ЭПР-спектроскопии

диапазона 200+ ТГц (где для индуцирования и детектирования магнитодипольных переходов используются квазиоптические безрезонаторные схемы), ЭПР-детектируемое поглощение ТГц-излучения (косвенное детектирование «колебательного» поглощения, приводящего к структурным подвижкам, которые вызывают изменение магнитных свойств магнитоактивного комплекса/полимера, выражающееся в изменении электронно-спинового g-фактора, что и детектируется в ЭПР), двойной зеемановский-ИК резонанс для переключения магнитного состояния квартетного комплекса с  $S = 3/2$  (циркулярно-поляризованное переменное магнитное поле ИК-диапазона вызывает селективный магнитодипольный переход между Крамерсовскими дублетами  $|M_S| = 3/2 \rightarrow 1/2$ , а микроволновая накачка переносит населенность между уровнями возбужденного дублета  $M_S = \pm 1/2$ ), параллельное применение ЭПР и ИК спектроскопии для изучения термондуцированных магнитоструктурных перестроек и т.д. Существенную роль в этих исследованиях играет доступ к перестраиваемому источнику ТГц излучения большой светимости – лазеру на свободных электронах, на котором под эти работы была создана специальная станция. Видимо, это первые действительно спектроскопические приложения ТГц-излучения ЛСЭ, выходящие за рамки тепловых эффектов мощного излучения и проверки наличия интерференции и дифракции и в терагерцовом диапазоне тоже.

Думаю, что, не будучи самому доктором, мне было бы неуместно комментировать содержание автореферата или делать формальный вывод о соответствии представляемой диссертации требованиям ВАК – это сделают специалисты с сертифицированным докторским уровнем. Хочу лишь, будучи специалистом в близкой области и представляя себе объём, уровень и потенциал представляемой работы, выразить свою уверенность в том, что она служит важным и самостоятельным вкладом в развитие комплекса методов ЭПР/ТГц/ИК спектроскопии и их физико-химических и материаловедческих приложений с большими перспективами дальнейшего развития этих исследований. Автору посчастливилось работать в очень хорошей команде старших коллег из МГЦ и ИЯФ СО РАН и иностранных коллег и иметь возможность создавать собственную молодежную команду единомышленников, и думаю, что у созданного в данной работе направления большое и исключительное полезное для науки и технологии будущее.



Стась Дмитрий Владимирович,

К.ф.-м.н., специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,

доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>

Телефон (раб.): (383) 333 1561, электронная почта: [stass@ns.kinetics.nsc.ru](mailto:stass@ns.kinetics.nsc.ru)

23 ноября 2022 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Стась Д. В. удостоверяю



Ученый секретарь  
ИХКГ СО РАН  
К.ф.-м.н.  
Пыряева А.П.