

ОТЗЫВ

официального оппонента Черкасова Владимира Кузьмича
на диссертационную работу Вебера Сергея Леонидовича
«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

Молекулярные магнетики составляют обширнейшую область исследований современной физической химии, координационной химии и химии молекулярных материалов. Неослабевающий научный интерес в этой области обусловлен нетривиальным магнитным поведением такого рода материалов: магнитное упорядочение 1D-, 2D- и 3D-координационных полимеров с критическими температурами (T_c), превышающими комнатную, SMM, квантовые эффекты, переключение магнитного состояния под действием внешних факторов. Быстрый прогресс исследований в области молекулярных магнетиков определяется как успехами в поиске новых объектов, так и разработкой новых физико-химических методов, адекватных возрастающей сложности вновь создаваемых материалов.

Цель и задачи диссертационной работы Вебера С. Л. связаны с развитием многочастотных методов спектроскопического исследования парамагнитных систем переходных металлов для получения комплексной информации о магнитных взаимодействиях в молекулярных магнетиках. В этой связи актуальность исследования представляется очень высокой.

Структура представленной диссертационной работы – классическая. Она состоит из введения, литературного обзора, шести глав с изложением и обсуждением полученных результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой

литературы. Диссертация содержит 294 страницы текста, 124 рисунка, 11 таблиц и список использованных источников из 379 наименований.

В диссертационной работе Вебера С.Л. мономолекулярные магниты и магнитоактивные соединения меди(II) с нитроксильными радикалами исследуются на высоком экспериментальном уровне несколькими спектроскопическими методами. Так, магнитоактивные комплексы меди исследованы методом стационарного ЭПР в диапазоне частот 9, 34, 94 и 244 ГГц, а также методом ИК-спектроскопии в дальнем, среднем, ближнем ИК и видимом диапазонах. Высокоспиновые комплексы кобальта(I) и кобальта(II) исследованы методом ЭПР в терагерцовом диапазоне и диапазоне 9 ГГц. ЭПР-исследования в диапазоне частот 9 и 34 ГГц были выполнены Вебером С. Л. в МТЦ СО РАН, тогда как 94 ГГц и 244 ГГц – в ЭПР лабораториях Израиля и Германии. Эксперименты по терагерцовой ЭПР-спектроскопии проводились при его непосредственном участии в синхротронном центре BESSYII, Германия. Спектроскопические исследования в инфракрасном и видимом диапазонах были выполнены Вебером С. Л. в МТЦ СО РАН.

Яркой особенностью данной работы является комплексное использованные в исследованиях нескольких диапазонов электромагнитного спектра, что позволило обеспечить новый уровень получаемых данных и высокую достоверность их последующей интерпретации. Это касается ключевых выводов, о механизме магнитоструктурных переходов, которые получены с учетом анализа данных ЭПР нескольких частотных диапазонов, а также данных ИК дальнего и среднего диапазона. Аналогично, в случае изучения влияния диамагнитной матрицы на статические параметры спинового гамильтониана мономолекулярного магнита пивалата кобальта(II) применялась спектроскопия ЭПР микроволнового и терагерцового диапазонов. Это позволило автору достоверно продемонстрировать значительное влияние неизоструктурной диамагнитной матрицы на магнитные характеристики данной системы.

Полученные автором наработки в области исследования парамагнитных систем методами ЭПР и ИК использованы в работе при описании поведения целого ряда молекулярных и цепочечно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. ИК-спектроскопия продемонстрировала высокую чувствительность к происходящим структурным и магнитоструктурным переходам в исследуемых системах, позволила уточнить механизм магнитоструктурного перехода в термопереключаемых комплексах, а также подтвердить тождественность геометрии термопереключенного и фотопереключенного обменносвязанного кластера медь(II)-нитроксил. В свою очередь, ЭПР оказался незаменимым методом в задачах экспериментального определения каналов межмолекулярного и внутримолекулярного обменного взаимодействия в таких соединениях, и, конечно, для точного определении г-тензоров входящих в состав соединений парамагнитных центров.

Адекватная оценка технической части работы Вебера С.Л., посвященной развитию экспериментальных возможностей ЭПР-спектроскопии, вследствие недостаточной компетенции рецензента затруднительна. Но, несомненно, что создание станции ЭПР-спектроскопии на Новосибирском лазере на свободных электронах – высокомоощном источнике монохроматического терагерцового излучения, не имеющей мировых аналогов, является принципиальным достижением в развитии методологии исследований в области молекулярных магнетиков. Выполненные на данной станции фундаментальные исследования, представленные в диссертационной работе, продемонстрировали уникальность как самой станции, так и развитых экспериментальных методик.

Следует подчеркнуть значительные перспективы последующих фундаментальных работ на данном оборудовании в интересах молекулярного магнетизма, связанных с изучением спин-фононных взаимодействий в органических и координационных соединениях, исследованием релаксационных процессов в сложных спиновых системах мономолекулярных магнитов, проведением экзотических экспериментов по поиску термо- и

фотоиндуцированных метастабильных состояний в магнитоактивных веществах. Одним из первоочередных объектов здесь представляется семейство редокс-изомерных координационных соединений, проявляющих свойства редокс-изомерии в твердой (кристаллической) фазе.

Нет сомнений, что последующие работы в данном направлении будут ярким вкладом российской науки в динамично развивающуюся область молекулярного магнетизма.

Все представленные в диссертационной работе результаты и выводы достоверны.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание. Содержание проделанной диссертантом работы и ее результаты представлены в 26 статьях, опубликованных в журналах первого и второго квартиля. Этот факт, как и факт участия диссертанта в качестве докладчика на представительных отечественных и международных конференциях свидетельствуют о высоком уровне апробации результатов диссертационного исследования.

Ознакомление с материалами диссертационного исследования не вызывает замечаний по его существу. Единственное замечание касается некоторой избыточности представленного материала, что затрудняет оценку относительной важности полученных автором результатов. Возможно, было бы полезно дать их некую «иерархию» в этом плане.

Представленное диссертационное исследование является целостным, законченным научным исследованием, выполненным на мировом научном уровне и ярко демонстрирующем высокую квалификацию Вебера Сергея Леонидовича. Ее результаты в совокупности следует квалифицировать как научное достижение, вносящее значительный вклад в развитие физико-химии молекулярных магнетиков.

Диссертация соответствует пунктам 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Вебер Сергей Леонидович

несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Черкасов Владимир Кузьмич

доктор химических наук (02.00.08 - Химия элементоорганических соединений)

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлокомплексов с редокс-активными лигандами

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Тел.: +7 (831)-462-82-03

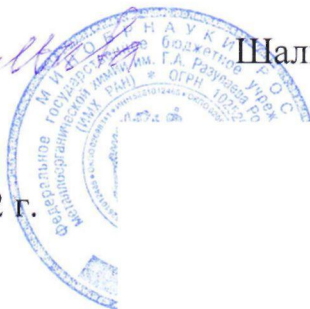
E-mail: cherkasov@iomc.ras.ru

Подпись Черкасова В. К. удостоверяю

к.х.н., ученый секретарь

Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

 Шальнова К. Г.



14 ноября 2022 г.