

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ ВЕБЕРА СЕРГЕЯ ЛЕОНИДОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 30 ноября 2022 года № 19

О присуждении Веберу Сергею Леонидовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 24.08.2022 г (протокол заседания № 12) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г № 105/нк.

Соискатель Вебер Сергей Леонидович, 12 июня 1983 года рождения, работает старшим научным сотрудником в Лаборатории спектроскопии электронного парамагнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), Минобрнауки РФ.

Диссертацию «Изучение обменного взаимодействия в семействе цепочечно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ методом ЭПР в нескольких частотных диапазонах» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Вебер Сергей Леонидович защитил в 2009 году в диссертационном совете Д 003.014.01, созданном на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского Отделения Российской Академии наук (ИХКГ СО РАН).

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук выполнена в Лаборатории спектроскопии электронного парамагнитного резонанса МТЦ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный консультант – доктор физико-математических наук, профессор РАН Федин Матвей Владимирович, главный научный сотрудник Лаборатории спектроскопии электронного парамагнитного резонанса МТЦ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Гафуров Марат Ревгеревич, доктор физико-математических наук, директор Института физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г Казань;

Кулик Леонид Викторович, доктор физико-математических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории химии и физики свободных радикалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

Черкасов Владимир Кузьмич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук, г Нижний Новгород

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Ивановым Владимиром Константиновичем, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, директором института, составленным Мининым Вадимом Викторовичем, доктором химических наук, указала, что диссертационная работа С.Л. Вебера на тему «Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах», представленная к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченным фундаментальным научным трудом, который по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Вебер Сергей Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании секции «Координационная химия» ученого совета ИОНХ РАН (протокол № 7 от 27 октября 2022 г.).

Соискатель имеет 75 опубликованных работ в рецензируемых научных изданиях, в том числе 26 работ по теме диссертации. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются международными информационно-библиографическими базами Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 240 стр. (15 печ. л.), личный вклад автора – 9,5 печ. л. В диссертации и автореферате отсутствуют недостоверные сведения о работах, опубликованных соискателем.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Nehr Korn, J Easy-plane to easy-axis anisotropy switching in a Co(II) single-ion magnet triggered by the diamagnetic lattice / J. Nehr Korn, I.A. Valuev, M.A. Kiskin, A.S. Bogomyakov, E.A. Suturina, A.M. Sheveleva, V.I. Ovcharenko, K. Holldack, C. Herrmann, M.V Fedin, A. Schnegg, **S.L. Veber** // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9. – №30. – P 9446-9452.
2. Kubarev, V.V. The Radiation Beamline of Novosibirsk Free-Electron Laser Facility Operating in Terahertz, Far-Infrared, and Mid-Infrared Ranges / V V. Kubarev, G.I. Sozinov, M.A. Scheglov, A.V. Vodopyanov, A.V. Sidorov, A.R. Melnikov, **S.L. Veber** // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2020. – Vol. 10. – №6. – P 634-646.
3. Maryasov, A.G. Theoretical Basis for Switching a Kramers Single Molecular Magnet by Circularly-Polarized Radiation / A.G. Maryasov, M.K. Bowman, M.V Fedin, **S.L. Veber** // Materials. – 2019. – Vol. 12. – №23. – P. 3865.
4. Shevchenko, O.A. Electronic Modulation of THz Radiation at NovoFEL. Technical Aspects and Possible Applications / O.A. Shevchenko, A.R. Melnikov, S.V. Tararyshkin, Y V Getmanov, S.S. Serednyakov, E.V. Bykov, V.V. Kubarev, M.V. Fedin, **S.L. Veber** // Materials. – 2019. – Vol. 12. – №19. – P. 3063.
5. Nehr Korn, J Determination of Large Zero-Field Splitting in High-Spin Co(I) Clathrochelates / J. Nehr Korn, **S.L. Veber**, L.A. Zhukas, V.V. Novikov, Y V. Nelyubina, Y.Z. Voloshin, K. Holldack, S. Stoll, A. Schnegg // Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 57. – №24. – P 15330-15340.
6. Veber, S.L. X-band EPR setup with THz light excitation of Novosibirsk Free Electron Laser: Goals, means, useful extras / **S.L. Veber**, S.V. Tumanov, E.Y. Fursova, O.A. Shevchenko, Y.V. Getmanov, M.A. Scheglov, V V. Kubarev, D.A. Shevchenko, L.I. Gorbachev, T.V. Salikova, G.N. Kulipanov, V.I. Ovcharenko, M.V. Fedin // Journal of Magnetic Resonance. – 2018. – Vol. 288. – P. 11-22.

7. Barskaya, I.Y. Spin-state-correlated optical properties of copper(II)-nitroxide based molecular magnets / I.Y. Barskaya, **S.L. Veber**, E.A. Suturina, P.S. Sherin, K.Y. Maryunina, N.A. Artiukhova, E.V. Tretyakov, R.Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko, N.P. Gritsan, M.V. Fedin // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46. – №38. – P. 13108-13117.
8. Ivanov, M.Y. Bismuth germanate as a perspective material for dielectric resonators in EPR spectroscopy / M.Y. Ivanov, V.A. Nadolinny, E.G. Bagryanskaya, Y.A. Grishin, M.V. Fedin, **S.L. Veber** // Journal of Magnetic Resonance. – 2016. – Vol. 271. – P. 83-89.
9. Barskaya, I.Y. Structural specifics of light-induced metastable states in copper(II)-nitroxide molecular magnets / I.Y. Barskaya, **S.L. Veber**, S.V. Fokin, E.V. Tretyakov, E.G. Bagryanskaya, V.I. Ovcharenko, M.V. Fedin // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44. – №48. – P. 20883-20888.
10. Fedin, M.V. Spatial distribution of phases during gradual magnetostructural transitions in copper(II)-nitroxide based molecular magnets / M.V. Fedin, **S.L. Veber**, E.G. Bagryanskaya, G.V. Romanenko, V.I. Ovcharenko // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44. – №43. – P. 18823-18830.
11. Kulipanov, G.N. Novosibirsk Free Electron Laser—Facility Description and Recent Experiments / G.N. Kulipanov, E.G. Bagryanskaya, E.N. Chesnokov, Y.Y. Choporova, V.V. Gerasimov, Y.V. Getmanov, S.L. Kiselev, B.A. Knyazev, V.V. Kubarev, S.E. Peltek, V.M. Popik, T.V. Salikova, M.A. Scheglov, S.S. Seredniakov, O.A. Shevchenko, A.N. Skrinsky, **S. L. Veber**, N.A. Vinokurov // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology – 2015. – Vol. 5. – №5. – P. 798-809.
12. **Veber, S.L.** FTIR Study of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals / **S.L. Veber**, E.A. Suturina, M.V. Fedin, K.N. Boldyrev, K.Y. Maryunina, R.Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko, N.P. Gritsan, E.G. Bagryanskaya // Inorganic Chemistry – 2015. – Vol. 54. – №7 – P. 3446-3455.
13. **Veber, S.L.** Influence of Intense THz Radiation on Spin State of Photoswitchable Compound $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ / **S.L. Veber**, M.V. Fedin, K.Y. Maryunina, K.N. Boldyrev, M.A. Sheglov, V.V. Kubarev, O.A. Shevchenko, N.A. Vinokurov, G.N. Kulipanov, R.Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko, E.G. Bagryanskaya // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117 – №7. – P. 1483-1491.
14. **Veber, S.L.** Temperature-Dependent Exchange Interaction in Molecular Magnets $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ Studied by EPR: Methodology and Interpretations / **S.L. Veber**, M.V. Fedin, K.Y. Maryunina, A. Potapov, D. Goldfarb, E. Reijerse, W. Lubitz, R. Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko, E.G. Bagryanskaya // Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 50. – №20. – P. 10204-10212.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **семь** отзывов. Все отзывы положительные, замечаний не содержат. Отзывы поступили от: **д.ф.-м.н. Воронковой Виолеты Константиновны**, ведущего научного сотрудника Лаборатории спиновой химии и спиновой физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»; **д.х.н., чл.-к. РАН Дильмана Александра Давидовича**, заведующего Лабораторией функциональных органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук; **д.ф.-м.н. Палия Андрея Владимировича**, главного научного сотрудника лаборатории молекулярных магнитных наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук; **к.ф.-м.н., доцента Стася Дмитрия Владимировича**, старшего научного сотрудника Лаборатории быстропротекающих процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук; **д.х.н., академика РАН Ананикова Валентина**

Павловича, заведующего Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов и **д.х.н., профессора РАН Дьяконова Владимира Анатольевича**, ведущего научного сотрудника Центра коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук; **к.х.н. Павлова Александра Александровича**, старшего научного сотрудника Лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук; **д.ф.-м.н., академика РАН Салихова Кева Миннулиновича**, научного руководителя Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Вебера Сергея Леонидовича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области химической физики и физической химии, в частности, спектроскопии органических и металлоорганических координационных соединений, в том числе магнитоактивных, что подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

создана не имеющая мировых аналогов установка для исследования методом электронного парамагнитного резонанса влияния импульсного терагерцового излучения на спиновую динамику молекулярных магнетиков;

установлено сосуществование двух фаз – высокоспиновой и низкоспиновой – в цепочно-полимерных комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих термически индуцированный магнитоструктурный переход, соотношение которых зависит от температуры;

впервые установлен эффект фотопереключения в долгоживущее метастабильное состояние двухспиновых обменносвязанных кластеров меди(II) с нитроксильными радикалами;

выявлены структурные особенности фотоиндуцированных метастабильных состояний цепочно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ с пропилпиразолил- и метилпиразолил-замещенными нитронилнитроксилами;

впервые продемонстрирована температурная зависимость параметров тензора расщепления в нулевом магнитном поле для ряда высокоспиновых гексахлороклатрохелатов кобальта(I);

разработана методика получения температурной зависимости эффективного g-фактора спиновой триады нитроксил-медь(II)-нитроксил в цепочно-полимерных комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами;

доказано определяющее влияние неизоструктурной диамагнитной матрицы на параметры магнитной анизотропии включенного в матрицу мономолекулярного магнита пивалата кобальта(II), продемонстрировано достигнутое таким образом значительное улучшение его низкотемпературных релаксационных характеристик.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получена фундаментальная информация о физико-химических свойствах широкого класса магнитоактивных координационных соединений меди(II) и кобальта(I,II), представляющих интерес для области молекулярного магнетизма;

показана возможность переноса заселенностей между уровнями спиновой системы мономолекулярного магнита со спином $S=3/2$ посредством последовательного воздействия

на спиновую систему резонансным терагерцовым и микроволновым импульсным излучением определенной поляризации;

установлена причина термохромизма термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, заключающаяся в спектральном сдвиге полос поглощения нитроксильных радикалов в сторону более высоких энергий при магнитоструктурном переходе в низкотемпературное состояние, а также появлением новой полосы поглощения, отнесенной к электронному переходу с переносом заряда;

определен механизм влияния диамагнитной матрицы на параметры магнитной анизотропии мономолекулярных магнитов, что позволяет предсказывать их магнитные свойства в условиях, близких к технологическим.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан датчик спектрометра электронного парамагнитного резонанса на базе диэлектрического материала – германата висмута высокой чистоты, обеспечивающий повышение чувствительности до двух раз и значительное улучшение базовой линии по сравнению с коммерческим аналогом;

разработаны методики исследования спин-фононного взаимодействия в парамагнитных системах, индуцируемого импульсным терагерцовым излучением и контроля спинового состояния мономолекулярных магнитов;

продемонстрирована высокая информативность комплексного подхода к исследованию методами ЭПР- и ИК-спектроскопии цепочечно-полимерных и молекулярных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, а также для изучения широкого круга аналогичных координационных соединений;

установлены детальные корреляции структуры и магнитных свойств мономолекулярного магнита пивалата кобальта(II), внедренного в неизоструктурную диамагнитную матрицу пивалата цинка(II), что в общем случае имеет практическую значимость для дизайна магнитно-изолированных мономолекулярных магнитов в прототипах наноразмерных устройств хранения и процессирования информации;

показана возможность фотопереключения в метастабильное состояние нового класса соединений меди(II) с нитроксильными радикалами, содержащими в своей структуре двухспиновые обменносвязанные кластеры медь(II)-нитроксил, что позволяет рассматривать их в качестве структурных единиц бистабильных фотопереключаемых устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы. Воспроизводимость и взаимосогласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Апробация работы на многочисленных международных научных конференциях, публикации в ведущих рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в определении и формулировании цели и задач работы, а также путей их решения. Создание станции ЭПР-спектроскопии на Новосибирском лазере на свободных электронах и проведение на ней экспериментов, получение и анализ ЭПР-спектров микроволнового диапазона, получение и анализ ИК-спектров и спектров видимого диапазона выполнено лично автором, либо под его руководством. Получение и анализ ЭПР-спектров терагерцового диапазона выполнено автором совместно с сотрудниками синхротронного центра BESSY II. Сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов выполнялся соискателем совместно с соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе при обсуждении *d-d* переходов в ионах меди(II) нечетко отражена взаимосвязь наблюдаемых изменений в ближней ИК-области с происходящими магнитоструктурными переходами и их проявлением в ИК-диапазоне; не раскрыта возможность использования Новосибирского лазера на свободных электронах для определения резонансных энергий спиновых переходов в молекулярных магнетиках путем сканирования терагерцового диапазона.

Соискатель Вебер С.Л. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что причина изменения энергии электронных *d-d* переходов в ионах меди(II) лежит в изменении кристаллического поля иона, что обусловлено происходящими магнитоструктурными перестройками, причем прямая связь оптических свойств в ближнем ИК-диапазоне и, например, в среднем ИК-диапазоне в этом смысле отсутствует; использование Новосибирского лазера на свободных электронах для сканирования широких участков терагерцового диапазона с целью определения магниторезонансных переходов в молекулярных магнетиках в принципе возможно, но не является целесообразным ввиду больших временных затрат на процесс сканирования и возможной вариативности мощности ТГц-излучения на разных длинах волн.

Диссертационный совет 24.1.086.01 на заседании 30 ноября 2022 г., протокол № 19, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой развит новый метод исследования спиновой динамики молекулярных магнетиков, индуцированной терагерцовым излучением, разработаны комплексные подходы получения магнитоструктурной информации методами ЭПР- и ИК-спектроскопии в нескольких спектральных диапазонах для серии термопереключаемых соединений меди(II) с нитроксильными радикалами, методом терагерцовой ЭПР-спектроскопии получена ключевая информация о магнитной анизотропии серии высокоспиновых комплексов кобальта(I) и кобальта(II), что можно квалифицировать как научное достижение, вносящее вклад в современную физическую химию, и принял решение присудить Веберу Сергею Леонидовичу ученую степень доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 29 (двадцати девяти) человек, из них 6 (шести) докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (физико-математические науки), участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 29 (двадцать девять), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент
30 ноября 2022 г.

Потапов Андрей Сергеевич

Подпись
ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
« 30 » 2022

ФЕДИНА В.П.
ПОТАПОВА А.
О.А. ГЕРАСЬ
ИНХ СО РАИ

