

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Кадиленко Евгения Михайловича
«Квантовохимические расчеты электронной структуры и моделирование
магнитных свойств анион-радикальных солей и комплексов переходных
металлов с парамагнитными лигандами», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Кадиленко Е. М. посвящена теоретическому исследованию электронной структуры и магнитных свойств ряда анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов. **Актуальность** работы обусловлена, с одной стороны, тем, что изучаемые объекты являются перспективными в плане создания новых материалов – молекулярных магнитов, проводников, фотопроводников для новых электронных устройств и технологий. С другой стороны, неэмпирические расчеты магнитных и магнитно-резонансных свойств молекулярных систем представляют собой достаточно слабо разработанную область квантовой химии, где в настоящее время только происходит накопление расчетного опыта, поэтому все значимые новые теоретические работы здесь являются актуальными в методическом плане.

Структура диссертации характеризуется наличием введения, четырех глав и заключительного раздела, содержащего выводы.

Во **введение** обоснованы актуальность, новизна и значимость работы, сформулированы ее цель и основные задачи.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный квантовохимическим методам расчета электронной структуры, используемым в работе.

Вторая глава посвящена описанию методики расчета электронного строения, молекулярной структуры, магнитных и магнитно-резонансных свойств рассматриваемых соединений. Более конкретно, в работе рассчитывались такие величины как параметры обменного взаимодействия в гамильтониане Гейзенберга-Дирака-ван-Флека, параметры зеемановского гамильтониана (g -тензоры и СТВ-тензоры), а также параметры расщепления электронных уровней в нулевом поле.

Для расчетов электронного строения применялся метод функционала плотности (DFT) с гибридными функционалами B3LYP и B2PLYP, а также теория возмущений второго порядка (NEVPT2) на основе волновой функции многоконfigurационного метода Хартри-Фока (CASSCF). Здесь сразу можно подчеркнуть, что применение подхода CASSCF/NEVPT2, учитывающего как характерные для переходных металлов эффекты нестационарной электронной корреляции, так и необходимую для достижения приемлемой точности результатов динамическую корреляцию, стало одной из составных частей успеха проведенных в работе расчетов.

Следует также отметить, что помимо упомянутых расчетных схем в работе был задействован весьма широкий арсенал современных теоретических методов и подходов. Так, расчеты возбужденных состояний проводились в рамках зависящего от времени метода DFT (TD-DFT). Релятивистские эффекты, имеющие место для входящих в состав изучавшихся соединений атомов Te и I, учитывались с использованием эффективных потенциалов остова (ECP), релятивистских скалярных гамильтонианов ZORA и DKH2, а также двухкомпонентного гамильтониана X2C. Везде применялись базисы не ниже трехэкспонентного качества, а в одном случае было проведено исследование сходимости результатов с экстраполяцией к пределу полного базисного набора.

Таким образом, хорошо видно, что в работе было уделено самое пристальное внимание мельчайшим деталям расчета электронного строения изучаемых систем, адекватное описание которого имеет решающее значение для правильного предсказания магнитных свойств.

Большим достоинством диссертационного исследования является разработка эффективного метода вычисления температурной зависимости магнитной восприимчивости. Во второй главе излагается соответствующая теория, описывается вычислительная схема и особенности программной реализации метода. Проведенные в дальнейшем при помощи разработанного метода исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости позволили получить интересные результаты и сделать важные выводы.

Третья глава посвящена магнитным свойствам анион-радикалов диазолов, в состав которых входят атомы S, Se и Te, и их солей с диамагнитными и парамагнитными катион-радикалами.

В ряду рассмотренных здесь задач обращает на себя внимание исследование магнитных свойств соли анион-радикала [1,2,5] тиadiaзоло [3,4-с] [1,2,5] тиadiaзолидила (TDTD^-) с катион-радикалом бис (бензол) хрома ($[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{++}$), мотивированное, в частности, необходимостью получения ответа на вопрос, почему данная соль $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{++} \text{TDTD}^-$, в отличие от солей с другими катионами, при понижении температуры переходит в слабое ферромагнитное состояние. Проведенные квантовохимические расчеты обменных взаимодействий в кристаллической решетке дают однозначный ответ на данный вопрос, предсказывая, что в обсуждаемой системе существуют как минимум четыре значимых взаимодействия между катионом и анионом, отсутствующих в солях похожего строения, не проявляющих ферромагнитных свойств.

Интересными задачами, рассматриваемыми в данной главе, также являются вопрос об электронном строении замещенного бензотеллурадиазола и проблема интерпретации температурной зависимости спектра ЭПР его анион-радикала. Соединение имеет необычную структуру, включающую четырехкоординированный атом Te с двумя внутримолекулярными Te-O и двумя Te-N связями, природа которых ранее была неизвестна. В работе с использованием методов NBO и QTAIM удалось установить, что оба типа связи являются частично ковалентными, связь O-Te имеет выраженный донорно-акцепторный характер, а степень окисления Te соответствует двум.

Результаты высокоуровневых квантовохимических расчетов соответствующего анион-радикала предсказывают, что сателлиты от расщепления на ^{125}Te должны быть наблюдаемыми в спектре ЭПР, так как данное сверхтонкое взаимодействие характеризуется достаточно большой изотропной константой СТВ и отсутствуют факторы, препятствующие наблюдению, такие как заселение низколежащих возбужденных состояний. Данное предсказание хорошо согласуется с видом спектра при температуре стеклообразного раствора, однако в спектре, снятом при комнатной температуре, соответствующие структуры не идентифицируются. Хотя истин-

ные причины данного обстоятельства все еще до конца не установлены, очевидно, что проделанная соискателем работа уже внесла большой вклад в прояснение данного вопроса.

Четвертая глава посвящена изучению электронной структуры и магнитных свойств комплексов Mn(II), Ni(II) и Fe(II) с парамагнитными и неинноцентными лигандами. Значительное внимание уделено интересному в теоретическом и практическом отношении комплексу FeI₂ с 1,2-бис [(2,6-диизопропилфенил)-имино] аценафтенном (Fe(dpp-BIAN)I₂). Для данного комплекса проведены расчеты электронной орбитальной структуры в основном состоянии, спектров низколежащих вертикальных электронных переходов, магнитных свойств, температурной зависимости магнитной восприимчивости. В частности, установлено, что электронное строение данного соединения в основном состоянии отвечает формуле Fe^{II}(dpp-BIAN)⁰I₂ и характеризуется квинтетной спиновой мультиплетностью ($S = 2$) с малой анизотропией D -тензора. В главе также представлены результаты расчетов параметров спин-гамильтониана, описывающих магнитные свойства биядерных комплексов Mn и Ni с нитронилнитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами. Изучены парамагнитные центры и обменные взаимодействия между ними. Исследованы вопросы, связанные с применением методов BS-UB3LYP, CASSCF и CASSCF/NEVPT2. В частности, проанализирована зависимость результатов от характеристик активного пространства, базисного набора и модельного окружения. В главе содержится и анализируется большой массив разнообразных теоретических и экспериментальных данных, которые имеют несомненную методическую и практическую ценность.

Характеризуя работу в целом следует отметить, что она выполнена на самом высоком научном уровне. Соискателем проделан большой объем работы, в том числе методической. При этом следует еще раз подчеркнуть, что расчеты магнитных свойств и магниторезонансных параметров ЭПР являются до сих пор крайне редкими, а их результаты – в высшей мере зависимыми от различных аспектов используемых вычислительных схем. Достигнутый в работе уровень описания магнитных свойств, позволивший, как видно из представленного материала, провести полноценное сопоставление результатов с экспериментальными данными и интерпретировать их, свидетельствует о том, что разработанная соискателем расчетная

методика является достаточно надежной, что с учетом сказанного выше является несомненным успехом.

Кроме того, хочется отметить, что работа представляет собой блестящий пример использования современных методов квантовой химии для решения задач, связанных с важными практическими исследованиями, и плодотворного сотрудничества теоретиков и экспериментаторов.

Диссертация хорошо и грамотно написана, тщательно подготовлена и содержит лишь незначительное число опечаток. Можно сказать, что она представляет собой пример высоко культурного оформления научных рукописей.

Материалы, изложенные в диссертации, хорошо **опубликованы**. По теме диссертации имеются 5 статей в высокорейтинговых журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий и реферативные базы данных Scopus и WoS, а также тезисы 6 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Научная новизна диссертации определяется тем, что в ней был получен ряд важных ранее неизвестных результатов. Так, при помощи теоретических методов впервые найдено объяснение для перехода при понижении температуры соли $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+ \text{TDTD}^-$ в состояние слабого ферромагнетизма и отсутствия такого перехода в случае солей анион-радикала TDTD^- с катионами другого строения. К числу наиболее заметных принципиально новых результатов также можно отнести расчеты тензора СТВ с ядром ^{125}Te в молекуле замещенного бензотеллурадиазола, впервые в практике квантовохимических исследований проведенные в релятивистском приближении и позволившие достичь хорошего согласия с экспериментальными данными.

Научная и практическая значимость работы определяется в первую очередь тем, что в ней отработаны методики неэмпирических расчетов магнитных свойств и магниторезонансных параметров, позволяющие получать для широкого круга реальных систем достаточно надежные результаты, которые могут быть использованы для интерпретации известных экспериментальных данных, а также предсказания свойств еще неизученных экспериментально объектов. Результаты расчетов рассмотренных в работе систем могут быть учтены и оказаться полезными при дальнейшей разработке новых магнитных материалов. Наконец, разрабо-

танный и программно реализованный метод аппроксимации температурных зависимостей магнитной восприимчивости, может быть применен для анализа магнитных свойств широкого класса магнитоактивных соединений.

По работе можно сделать следующие **замечания**:

1. Особый интерес вызывает температурная зависимость спектра ЭПР анион-радикала замещенного бензотеллурадиазола. При интерпретации сателлитов, которые наблюдаются в спектре стеклообразного состояния, соискатель вполне обоснованно исходит из предположения, что они относятся к перпендикулярной составляющей тензора СТВ с ядром ^{125}Te . Предлагаю рассмотреть также альтернативный подход к интерпретации спектра, суть которого состоит следующем. Анион-радикал в растворе ТГФ существует одновременно в двух формах: мономерной и димерной. Димер находится в триплетном состоянии или имеет близко лежащее возбужденное триплетное состояние, достаточно заселенное при температуре эксперимента. В этом в случае сателлиты в ЭПР-спектре стеклообразного вещества могут быть связаны с перпендикулярной составляющей тензора тонкого взаимодействия между электронами.

2. Глава, являющаяся литобзором, к сожалению, содержит лишь изложение теории метода CASSCF и квазивырожденной теории возмущений на его основе. Думается, соискателю было бы по силам также собрать и проанализировать литературу, содержащую результаты современных неэмпирических расчетов магнитных и магнитно-резонансных свойств с использованием этих и других методов (на конкретных примерах кратко обсудить и сопоставить между собой различные подходы, методы и приближения, используемые в таких расчетах), что было бы чрезвычайно полезно для всех, интересующихся данной областью квантовой химии.

3. На стр. 28 приводятся два разных выражения для экстраполяции энергий к пределу полного базисного набора, использовавшихся в работе в случае расчетов по методам CASSCF и NEVPT2. Хотелось бы понять, почему для этих целей нельзя было ограничиться одним выражением и насколько сопоставимыми являются результаты, полученные по разным формулам.

4. Рисунки, содержащие графики, приведены в англоязычном варианте.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку работы. Таким образом, диссертация Кадиленко Е.М. «Квантовохимические расчеты электронной структуры и моделирование магнитных свойств анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов с парамагнитными лигандами» является законченной научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности, новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов, обоснованности выводов **удовлетворяет требованиям, установленным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней»**, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. от 20.03.2021), а ее автор Кадиленко Евгений Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),
профессор РАН, ведущий научный сотрудник
Лаборатории квантовохимического моделирования
молекулярных систем,
профессор кафедры физической и коллоидной химии
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

Трофимов Александр Борисович

29 мая 2023 г.
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
Телефон: +7(3952)521211, +79025138954
E-mail: abtrof@mail.ru



Подпись Трофимова А. Б. заверяю
Ученый секретарь
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

Кузьмина Нелли Гавриловна

