

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кадиленко Евгения Михайловича «Квантовохимические расчёты 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.

К числу приоритетных задач современной химии относится создание новых функциональных материалов, в том числе металлоорганических соединений, обладающих заданными магнитными свойствами. При изучении свойств вновь синтезированных материалов прецизионные квантово-химические расчёты приобрели на современном этапе роль достаточно надёжного рабочего инструмента наряду с экспериментальными методами. Более того, квантовая химия может оказать существенную помощь при выборе структурных элементов синтеза, т.к. на современном теоретическом уровне относительно быстро и достаточно надёжно могут быть рассчитаны ожидаемые характеристики для широкого набора структур, рассматриваемых в качестве потенциальных объектов для синтеза. Исходя из полученных расчётным путём корреляций между структурой и свойствами, могут быть выбраны для синтеза наиболее перспективные с точки зрения их свойств молекулярные блоки. В этой связи высокую актуальность имеет поставленная в диссертации Е. М. Кадиленко задача расчёта и моделирования свойств сложных магнитоактивных соединений. В качестве основных объектов исследования выбраны два класса магнитных материалов: 1) анион-радикальные гетероциклические соединения халькогенов (S, Se, Te) с азотом и их соли, образованные с диамагнитными и парамагнитными металлоорганическими катионами; 2) комплексы переходных 3d-металлов (Mn, Ni, Fe) с парамагнитными и неинноцентными органическими лигандами. Следует отметить, что в случае неинноцентных лигандов невозможно из общих химических соображений однозначно определить распределение электронов между металлоцентром и лигандом, поэтому квантово-химический расчёт подобных систем приобретает особую актуальность.

В выборе объектов исследования диссертантом проявлена определённая смелость, т.к. прецизионный квантово-химический расчёт даже относительно небольших и простых систем с открытой оболочкой требует хорошо обоснованного выбора теоретических подходов и значительных усилий по

тестированию различных расчётных схем. В диссертации Е. М. Кадиленко дополнительная сложность исследований связана с тем, что рассчитываемые системы состоят из нескольких взаимодействующих парамагнитных блоков, многие из которых сами по себе имеют достаточно сложную и протяжённую структуру. Кроме того, при расчётах систем, содержащих атомы и ионы тяжёлых элементов, как, например, теллур, необходим корректный учёт релятивистских эффектов. Вполне оправданным представляется применение автором как методов, основанных на теории функционала плотности (DFT), так и многоконфигурационных подходов в рамках метода самосогласованного поля (CASSCF). Подобное комбинирование позволяет проводить взаимную проверку методов, имеющих в своей основе различные приближения, выделять среди объектов исследования наиболее сложные для теоретического описания случаи и путём сравнения с имеющимися экспериментальными данными обеспечивать достоверность полученных результатов.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части и двух разделов, в которых приведены основные результаты и проведено их обсуждение. Во введении обозначены цели исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также сформулированы положения, выносимые на защиту. Литературный обзор (первый раздел диссертации) посвящен в основном общей теории квантово-химических методов, в частности описаны основы метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) и используемых в работе многоконфигурационных подходов теории возмущений CASPT2 и NEVPT2. Методическая часть (второй раздел) представляет собой более детальное описание теоретических подходов, использованных в работе для расчёта свойств исследуемых материалов, включая их магнитные характеристики. Особое внимание уделено программе *Spinner*, разработанной автором для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Третий раздел диссертации посвящен результатам расчетов электронной структуры и магнитных свойств солей анион-радикалов производных халькогендиазолов с диамагнитными и парамагнитными металлоорганическими катионами сэндвичевого типа. Новизна и значимость полученных результатов определяется в первую очередь тем, что объектом исследования стали вновь синтезированные материалы, теоретическое изучение которых проводилось диссертантом впервые и, при этом, в тесной взаимосвязи с экспериментальными исследованиями. С методологической точки зрения в этой части работы значительный интерес представляют результаты расчётов парных обменных взаимодействий между парамагнитными блоками одного типа: между двумя анион-радикалами или между двумя парамагнитными катион-радикалами,

которые адекватно описываются как методом DFT с нарушенной спиновой симметрией, так и высокоуровневыми многоконфигурационными подходами. Однако, как показано автором, для корректного описания обменного взаимодействия между блоками различного типа в паре анион-радикал – парамагнитный катион, необходимо применение высокоуровневого многоконфигурационного подхода, тогда как применение метода DFT приводит к качественно неверным результатам из-за частичного переноса заряда с аниона на катион.

Четвертый раздел диссертации посвящен расчетам серии комплексов 3d-металлов (Mn(II), Ni(II), Fe(II)), образованных с парамагнитными и неинноцентными лигандами. Как и в предшествующем разделе основная задача состояла в коорректном описании в парном приближении обменного взаимодействия в системе, состоящей из нескольких парамагнитных блоков/центров. В этой части работы следует признать весьма удачной и продуктивной применённую автором диссертации методику разделения сложной системы на отдельные модельные блоки с целью определения наиболее значимых обменных взаимодействий. Так, например, в биядерных комплексах марганца и никеля с нитронилнитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами (раздел 4.2), состоящими из шести парамагнитных центров, подобный модельный подход позволил выделить всего четыре типа значимых внутримолекулярных обменных взаимодействий, что значительно упрощает понимание магнитных свойств данных систем.

Отмечая в целом высокий профессиональный уровень представленной диссертационной работы и большой объём полученных автором расчетных данных, следует сделать следующие замечания:

1) Выполнив во втором разделе диссертации последовательное исследование содинений серы, селена и теллура, обладающих сходной структурой, автор в основном ограничился рассмотрением соединений каждого из элементов группы халькогенов в отдельности от других. Между тем, значительный общий интерес представлял бы сравнительный теоретический анализ электронной структуры, например, анион-радикалов халькогенадиазолов в зависимости от увеличения атомного номера халькогена. Особенно уместно было бы провести сравнение с серо- и селен-содержащими аналогами в разделе 3.3.2, в котором автор весьма подробно анализирует характер связей Te-O и Te-N.

2) Значительный методологический интерес представляет систематически проводимое автором при расчёте различных магнитных характеристик

сравнение метода DFT и высокоуровневых многоконфигурационных подходов, основанных на CASCSF. Однако, подобные сравнения разбросаны по всем разделам диссертации, что несколько затрудняет целостность восприятия. В связи с тем, что применение метода DFT требует на порядок меньше вычислительных ресурсов, чем высокоуровневые многоконфигурационные расчёты, в работе был бы полезен итоговый раздел, в котором были бы обобщены полученные данные о пределах применимости того или иного подхода по классам соединений и типам взаимодействий.

3) Сконцентрировавшись прежде всего на получении численных значений различных магнитных характеристик и на технической стороне расчётов, автор использует большое количество сокращений, многие из которых специфичны для используемых в работе программных пакетов и требуют пояснения для широкого читателя. В частности, в работе следовало бы привести сведения об используемых базисных наборах, указав количество экспонент и схемы их контракции в базисные функции. Также следовало бы дать хотя бы расшифровку термина ZORA, вошедшего даже в выводы диссертации, но не объясненного в тексте работы.

Сделанные замечания не влияют на основные результаты диссертационной работы и не умаляют её значимость.

Автореферат диссертации достаточно полно передаёт основное содержание диссертационной работы. В целом диссертационная работа выполнена Е. М. Кадиленко на очень высоком методическом уровне, полностью соответствующем лучшим мировым стандартам. Полученные результаты имеют как фундаментальную, так и практическую ценность. Выводы диссертации достаточно обоснованы. Несомненным достоинством работы является тесная связь с экспериментом, нацеленность теоретических расчётов на наиболее современный и свежий экспериментальный материал.

Накопленный в диссертационной работе методический опыт неэмпирических расчетов магнитных характеристик анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов может быть использован при теоретическом моделировании и интерпретации экспериментальных данных в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Институте химии и химической технологии и Институте физики Красноярского научного центра СО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова и других научно-исследовательских организациях в России и за рубежом.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа, представленная на защиту Е. М. Кадиленко, удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В диссертации соискателем решена задача прецизионного теоретического расчёта магнитных свойств анион-радикальных солей и комплексов переходных металлов с парамагнитными и неинноцентными лигандами, имеющая существенное значение для физической химии. Соискатель Е. М. Кадиленко несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Кандидат физико-математических наук  
(01.04.17 - химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва)  
старший научный сотрудник  
группы теоретической и вычислительной  
химии твердого тела ФГБУН Института  
химии твердого тела и механохимии  
Сибирского отделения РАН

29.05.2023

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18  
тел. +7 (383) 332-40-02  
E-mail: [secretary@solid.nsc.ru](mailto:secretary@solid.nsc.ru)

Подпись Юданова И.В. заверяю  
Ученый секретарь Института химии  
твердого тела и механохимии  
Сибирского отделения РАН  
доктор химических наук

Юданов Илья Валерьевич



Шахтшнейдер Т.П.