



УТВЕРЖДАЮ:  
Директор МТЦ СО РАН  
д.ф.-м.н.  
М.В. Федин

15 июня 2022 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения Российской академии наук

о диссертации Вебера Сергея Леонидовича «Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах», представляемой на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Диссертация выполнена в лаборатории ЭПР спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук. В период подготовки диссертации соискатель работал в данной лаборатории в должности лаборанта (с февраля 2003 г. по октябрь 2009 г.), младшего научного сотрудника (с октября 2009 г. по май 2012 г.), научного сотрудника (с мая 2012 г. по февраль 2015 г.) и старшего научного сотрудника (с февраля 2015 г. по настоящее время).

В 2009 г. в диссертационном совете Д 003.014.01 Вебер С.Л. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Тема кандидатской диссертации Вебера С.Л. «Изучение обменного взаимодействия в семействе цепочечно-полимерных комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  методом ЭПР в нескольких частотных диапазонах».

Научный консультант – доктор физико-математических наук, профессор РАН Федин Матвей Владимирович, основное место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, должность: г.н.с. лаборатории ЭПР спектроскопии.

**На заседании Ученого совета присутствовали:** 38 сотрудников института и приглашенных, в том числе 12 докторов наук (академик Сагдеев Р.З., академик Овчаренко В.И., академик Салихов К.М., чл.-корр. Коптюг И.В., чл.-корр. Тулупов А.А., д.ф.-м.н. Федин М.В., д.х.н. Романенко Г.В., д.х.н. Центалович Ю.П., д.ф.-м.н. Лукзен Н.Н., д.ф.-м.н. Морозов В.А., д.х.н. Фурсова Е.Ю., д.ф.-м.н. Надолинный В.А. - рецензент), 22 кандидата наук (к.ф.-м.н. Савелов А.А., к.х.н. Морозова О.Б., к.х.н. Яньшолле Л.В., к.ф.-м.н. Вебер С.Л., к.х.н. Снытникова О.А., к.х.н. Богомяков А.С., к.х.н. Кирютин А.С., к.х.н. Марюнина К.Ю., к.ф.-м.н. Яньшолле В.В., к.х.н. Фишман Н.Н., к.ф.-м.н. Жуков И.В., к.ф.-м.н. Летягин Г.А., к.х.н. Толстикова С.Е., к.х.н. Кузнецова О.В., к.х.н. Фокин С.В., к.х.н. Артюхова Н.А., к.х.н. Сковпин И.В., к.х.н. Чуканов Н.В., к.х.н. Буруева Д.Б., к.х.н. Полюхов Д.М., к.х.н. Порываев А.С., к.ф.-м.н. Крумкачева О.А.).

**Вопросы задавали:** академик Сагдеев Р.З. (Сколько существует установок терагерцового излучения, подобных созданной вами? Сколько длится работа по разработке и созданию установки? Работали ли ранее в Европе на подобных установках? Как в настоящее время осуществляется доступ к лазеру на свободных электронах, на основе которого создана ваша установка?); д.ф.-м.н. Надолинный В.А. (Изучали ли вы влияние цикличности в термо- и фотопереключаемых процессах на магнитные свойства молекулярных магнетиков? Не происходит ли деградация комплексов в процессе переключений? Что в конечном итоге происходит с кристаллом?); д.ф.-м.н. Лукзен Н.Н. (Каков диапазон времен жизни фотопереключаемых состояний?); академик Салихов К.М. (Не услышал использование термина спин-кроссовер. Одно и то же ли это с магнитоструктурным переходом? Поясните, пожалуйста, почему при увеличении температуры с 5 до 12 кельвин удлиняется время релаксации в кристалле? Может ли из-за смешанности состояний (когерентности и спин-коррелированности) происходить накачка нерезонансного перехода?); чл.-корр. Коптюг И.В. (Поляризовано ли терагерцовое излучение? Будет ли интересным проводить эксперименты подобные вашим, но с круговой поляризацией?).

По итогам обсуждения представленной работы принято следующее заключение:

#### **Актуальность работы**

Магнитные материалы являются неотъемлемой частью множества современных технологий. Степень востребованности магнитных материалов в наукоемкой промышленности, а также требования к их магнитным свойствам будут только расти. Интенсивное развитие цифровых технологий, в том числе квантовых, обуславливает высокий интерес научного сообщества к области наноразмерного магнетизма, называемой также областью молекулярного магнетизма, подчеркивая характерный размер

исследуемых объектов. Координационные соединения на основе ионов 3d-металлов представляют широкий класс объектов в молекулярном магнетизме, демонстрирующих разнообразие магнитных явлений. Отмеченная выше вариативность ионов переходных металлов по степени окисления, а также многообразие используемых лигандов дают исследователям возможность построения магнитоструктурных корреляций, необходимых для глубокого понимания наблюдаемых магнитных свойств. Кроме того, многие координационные соединения переходных металлов могут быть исследованы высокоточными методами квантовой химии, что зачастую позволяет получить информацию, недоступную экспериментальными методами.

По определению молекулярного магнетизма, макроскопическое магнитное поведение исследуемого объекта определяется явлениями, происходящими в нем на молекулярном уровне. Этот факт указывает на высокую актуальность применения спектроскопических методов исследования молекулярных магнетиков наряду с такими базовыми техниками как магнитометрия, рентгеноструктурный и калориметрический анализ. Молекулярные магнетики имеют в своем составе неспаренные электроны, формирующие систему спиновых уровней, которая в свою очередь и определяет магнитные свойства вещества. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является ключевым спектроскопическим методом исследования электронной спиновой системы парамагнитных объектов. Характеризуя систему спиновых уровней молекулярных магнетиков, метод ЭПР зачастую позволяет объяснить суть наблюдаемых магнитных явлений и определить дальнейшие этапы проблемно-ориентированных исследований. Оптическая спектроскопия позволяет описать исследуемые парамагнитные вещества в видимом диапазоне, что крайне важно в случае термохромизма, зачастую сопутствующего магнитным явлениям. Более того, информация об оптических свойствах фотоактивных магнитных материалов необходима для успешной реализации методов их фотопереключения. В свою очередь, колебательная спектроскопия чувствительна к любым структурным изменениям, происходящим в исследуемом веществе, позволяя получать ценную, комплементарную данным рентгеноструктурного анализа, информацию. Переходы ЭПР в высокоспиновых системах на основе ионов 3d-металлов могут располагаться как в микроволновом диапазоне энергий, так и в инфракрасном. Электрические дипольные переходы занимают не менее широкий диапазон от дальнего ИК для колебательного спектра до видимого и УФ для спектра электронного поглощения. Растущая актуальность фундаментальных исследований парамагнитных комплексов переходных металлов, информативность спектроскопических методов их исследования и широкий энергетический диапазон характеристических магнитодипольных и

электрических дипольных переходов в таких системах подчеркивают высокую актуальность развития применительно к молекулярным магнетиками комплексных спектроскопических методов исследования в нескольких частотных диапазонах.

### **Научная новизна работы**

Спектроскопия парамагнитных комплексов переходных металлов в частотных диапазонах от микроволнового до инфракрасного и видимого позволила определить магнитно-резонансные параметры высокоспиновых комплексов кобальта, выявить влияние температуры и локального окружения на эти параметры, изучить механизм и структурные особенности термо- и фотоиндуцированных магнитоструктурных переходов в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами, установить природу их термохромизма. Применение терагерцовой ЭПР-спектроскопии и ЭПР-спектроскопии микроволнового диапазона к исследованию серии диамагнитно разбавленных мономолекулярных магнитов кобальта(II) позволило отследить зависимость параметров магнитной анизотропии комплексов от концентрации ионов кобальта(II); впервые было показано, что диамагнитное разбавление в неизоструктурной матрице может приводить к изменению типа магнитной анизотропии иона кобальта(II) с легкоплоскостной на легкоосную, значительно улучшая параметры магнитной релаксации мономолекулярного магнита при низких температурах. Применение метода терагерцовой ЭПР-спектроскопии в исследовании серии высокоспиновых комплексов кобальта(I) позволило впервые продемонстрировать зависимость параметров магнитной анизотропии комплексов от температуры; для объяснения наблюдаемого поведения было предложено несколько моделей. Впервые выполнены исследования методом ИК-спектроскопии парамагнитных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы; показано, что затянутые по температуре магнитоструктурные переходы происходят через постепенное замещение одной структурной фазы вещества на другую; анализ ЭПР-спектров позволил предположить, что в процессе замещения структурной фазы не образуется доменной структуры, но образуется твердый раствор, где относительная концентрация фаз меняется с температурой. Впервые был исследован термохромизм комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы; было установлено, что изменение цвета комплексов обусловлено изменением спектра поглощения нитроксильных радикалов в процессе структурного перехода за счет появления нового электронного перехода, предположительно с переносом заряда, в кластере нитроксил-медь(II)-нитроксил. Впервые продемонстрирована возможность фотопереключения в метастабильное состояние цепочно-полимерных комплексов

меди(II) с нитроксильными радикалами, содержащими двухспиновые обменносвязанные кластеры медь(II)-нитроксил; установлены структурные особенности таких метастабильных состояний. Развитая методология исследования методами ЭПР- и ИК-спектроскопии комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы, была применена к серии новых молекулярных и цепочно-полимерных комплексов; были получены магнитно-резонансные параметры исследованных парамагнитных систем, установлены каналы обменного взаимодействия, влияющие на температурное поведение магнитного момента, магнитоструктурные переходы исследованы на предмет количества структурных фаз вещества, наблюдающихся в промежуточных температурах. Предложена методология и создана уникальная установка для исследования влияния терагерцового излучения на спиновую динамику широкого класса парамагнитных систем. Развитые методы и подходы изучения парамагнитных соединений выводят на качественно новый уровень комплексность получаемой экспериментальной информации, повышая таким образом надежность магнитоструктурных корреляций, что необходимо для успешного развития подходов направленного синтеза.

#### **Степень достоверности результатов проведенных исследований**

Достоверность представленных в работе выводов и результатов обеспечена комплексным подходом выполненным исследований, заключающемся в едином анализе экспериментальных данных комплементарных техник с применением апробированных теоретических моделей. Признание и значимость основных выводов работы международным научным сообществом подтверждаются публикацией результатов исследований в ведущих рецензируемых профильных журналах, а также представлением устных докладов на международных конференциях.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Комплексное использование оптической, инфракрасной и ЭПР-спектроскопии нескольких частотных диапазонов позволяет исчерпывающе охарактеризовать исследуемые парамагнитные соединения, что важно для уточнения теоретических моделей, описывающих их магнитное поведение, и последующего направленного синтеза парамагнитных комплексов с заданными магнитным поведением. Кроме того, точное определение магнитно-резонансных параметров молекулярных магнитов открывает новые возможности тестирования квантовохимических методов, играющих важную роль в современных физико-химических исследованиях.

Предложенные методы изучения мономолекулярных магнитов и полученные результаты приближают время практического использования парамагнитных комплексов

переходных металлов в качестве элементов квантовых компьютеров, магнитных сенсоров, ячеек памяти в устройствах сверхплотного хранения информации. Созданная установка по исследованию влияния терагерцового излучения на спиновую динамику парамагнитных систем позволяет изучать как фундаментальные аспекты взаимодействия терагерцового излучения с веществом, так и отрабатывать методики перемагничивания мономолекулярных магнитов, реализуя на практике предложенные теоретические подходы. Полученные результаты о механизме термически-индуцируемых магнитоструктурных переходов с сопутствующим явлением термохромизма в соединениях меди(II) с нитроксильными радикалами дают возможность оптимизации физико-химических свойств этих систем для их использования в качестве сенсоров температуры и/или давления. Детально исследованный механизм влияния диамагнитной матрицы на параметры мономолекулярных магнитов позволяет предсказывать их магнитные свойства в условиях, близких к технологическим, где спиновое состояние каждого мономолекулярного магнита контролируется индивидуально, а его магнитные взаимодействия с окружением подавлены в нужной степени.

#### **Личный вклад соискателя**

Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении исследований и обсуждении результатов, представленных в диссертационной работе. 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 BESSYII. Объекты для исследований предоставлены сотрудниками МТЦ СО РАН, ИНЭОС РАН и ИОНХ РАН, квантовохимические расчеты и их интерпретация выполнялись сотрудниками ИХКГ СО РАН и ИНЭОС РАН. Сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов квантовохимических расчетов выполнялся совместно с соавторами.

#### **Ценность научных работ соискателя, полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах**

Основные материалы диссертационной работы достаточно полно изложены в 26 научных статьях в рецензируемых научных изданиях и более 40 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Все статьи опубликованы в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы

основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, и в изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science:

- [1] Nehr Korn J., Valuev I.A., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S., Suturina E.A., Sheveleva A.M., Ovcharenko V.I., Holldack K., Herrmann C., Fedin M.V., Schnegg A., Veber S.L. Easy-plane to easy-axis anisotropy switching in a Co(II) single-ion magnet triggered by the diamagnetic lattice // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 9. – №. 30. – P. 9446-9452.
- [2] Tolstikov S., Golomolzina I., Fokin S.V., Bogomyakov A., Morozov V., Tumanov S., Minakova O., Veber S., Fedin M.V., Gromilov S.A., Romanenko G.V., Ovcharenko V. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase // *Crystal Growth and Design*. – 2021. – Vol. 21. – №. 1. – P. 260-269.
- [3] Kubarev V.V., Sozinov G.I., Scheglov M.A., Vodopyanov A.V., Sidorov A.V., Melnikov A.R., Veber S.L. The Radiation Beamline of Novosibirsk Free-Electron Laser Facility Operating in Terahertz, Far-Infrared, and Mid-Infrared Ranges // *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. – 2020. – Vol. 10. – №. 6. – P. 634-646.
- [4] Maryunina K., Yamaguchi K., Nishihara S., Inoue K., Letyagin G., Romanenko G., Barskaya I., Veber S., Fedin M., Bogomyakov A., Petrova M., Morozov V., Ovcharenko V. Intermolecular Spin-Crossover-like Phenomenon Sensitive to Applied External Pressure in Heterospin Crystals // *Crystal Growth and Design*. – 2020. – Vol. 20. – №. 4. – P. 2796-2802.
- [5] Maryasov A.G., Bowman M.K., Fedin M.V., Veber S.L. Theoretical Basis for Switching a Kramers Single Molecular Magnet by Circularly-Polarized Radiation // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – №. 23. – P. 3865.
- [6] Shevchenko O.A., Melnikov A.R., Tararyshkin S.V., Getmanov Y.V., Serednyakov S.S., Bykov E.V., Kubarev V.V., Fedin M.V., Veber S.L. Electronic Modulation of THz Radiation at NovoFEL: Technical Aspects and Possible Applications // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – №. 19. – P. 3063.
- [7] Artiukhova N., Romanenko G., Letyagin G., Bogomyakov A., Veber S., Minakova O., Petrova M., Morozov V., Ovcharenko V. Spin Transition in the Cu(hfac)<sub>2</sub> Complex with (4-Ethylpyridin-3-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide Caused by the “Asymmetric” Structural Rearrangement of Exchange Clusters in the Heterospin Molecule // *Crystals*. – 2019. – Vol. 9. – №. 6. – P. 285.
- [8] Nehr Korn J., Veber S.L., Zhukas L.A., Novikov V.V., Nelyubina Y.V., Voloshin Y.Z., Holldack K., Stoll S., Schnegg A. Determination of Large Zero-Field Splitting in High-Spin Co(I) Clathrochelates // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – №. 24. – P. 15330-15340.
- [9] Veber S.L., Tumanov S.V., Fursova E.Y., Shevchenko O.A., Getmanov Y.V., Scheglov M.A., Kubarev V.V., Shevchenko D.A., Gorbachev L.I., Salikova T.V., Kulipanov G.N., Ovcharenko V.I., Fedin M.V. X-band EPR setup with THz light excitation of Novosibirsk

Free Electron Laser: Goals, means, useful extras // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2018. – Vol. 288. – №. – P. 11-22.

[10] Barskaya I.Y., Veber S.L., Suturina E.A., Sherin P.S., Maryunina K.Y., Artiukhova N.A., Tretyakov E.V., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Gritsan N.P., Fedin M.V. Spin-state-correlated optical properties of copper(ii)–nitroxide based molecular magnets // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46. – №. 38. – P. 13108-13117.

[11] Artiukhova N.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Barskaya I.Y., Veber S.L., Fedin M.V., Maryunina K.Y., Inoue K., Ovcharenko V.I. Cu(ii) complex with nitronyl nitroxide whose paramagnetism is suppressed by temperature decrease and/or pressure increase // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – №. 47. – P. 11157-11163.

[12] Ivanov M.Y., Nadolinny V.A., Bagryanskaya E.G., Grishin Y.A., Fedin M.V., Veber S.L. Bismuth germanate as a perspective material for dielectric resonators in EPR spectroscopy // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2016. – Vol. 271. – №. – P. 83-89.

[13] Barskaya I.Y., Veber S.L., Fokin S.V., Tretyakov E.V., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I., Fedin M.V. Structural specifics of light-induced metastable states in copper(II)-nitroxide molecular magnets // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44. – №. 48. – P. 20883-20888.

[14] Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. Spatial distribution of phases during gradual magnetostructural transitions in copper(ii)–nitroxide based molecular magnets // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44. – №. 43. – P. 18823-18830.

[15] Kulipanov G.N., Bagryanskaya E.G., Chesnokov E.N., Choporova Y.Y., Gerasimov V.V., Getmanov Y.V., Kiselev S.L., Knyazev B.A., Kubarev V.V., Peltek S.E., Popik V.M., Salikova T.V., Scheglov M.A., Seredniakov S.S., Shevchenko O.A., Skrinsky A.N., Veber S.L., Vinokurov N.A. Novosibirsk Free Electron Laser—Facility Description and Recent Experiments // *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. – 2015. – Vol. 5. – №. 5. – P. 798-809.

[16] Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: An indispensable tool for intriguing systems // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – Vol. 289-290. – №. – P. 341-356.

[17] Veber S.L., Suturina E.A., Fedin M.V., Boldyrev K.N., Maryunina K.Y., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Gritsan N.P., Bagryanskaya E.G. FTIR Study of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – №. 7. – P. 3446-3455.

[18] Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Veber S.L., Fedin M.V., Polushkin A.V., Tkacheva A.O., Ovcharenko V.I. Cu(hfac)<sub>2</sub> Complexes with Nitronyl Ketones Structurally Mimicking Nitronyl Nitroxides in Breathing Crystals // *Australian Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 68. – №. 6. – P. 970-980.



- [19] Zhukas L.A., Veber S.L., Mikenas T.B., Yurkin M.A., Karpova E.V., Maltsev V.P., Mamatyuk V.I., Echevskaya L.G., Bagryanskaya E.G., Zakharov V.A. Size-dependent optical properties of polyethylene powders in far-IR region: On the way to universal matrix // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2014. – Vol. 147. – №. – P. 1-7.
- [20] Drozdyuk I.Y., Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Veber S.L., Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z., Bagryanskaya E.G., Fedin M.V. Light-Induced Magnetostructural Anomalies in a Polymer Chain Complex of Cu(hfac)<sub>2</sub> with tert-Butylpyrazolyl nitroxides // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – №. 30. – P. 6483-6488.
- [21] Veber S.L., Fedin M.V., Maryunina K.Y., Boldyrev K.N., Sheglov M.A., Kubarev V.V., Shevchenko O.A., Vinokurov N.A., Kulipanov G.N., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G. Influence of Intense THz Radiation on Spin State of Photoswitchable Compound Cu(hfac)<sub>2</sub>LPPr // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – №. 7. – P. 1483-1491.
- [22] Fedin M.V., Bagryanskaya E.G., Matsuoka H., Yamauchi S., Veber S.L., Maryunina K.Y., Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z. W-Band Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Study of Light-Induced Spin Dynamics in Copper–Nitroxide-Based Switchable Molecular Magnets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – №. 39. – P. 16319-16326.
- [23] Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Suvorova A.O., Polushkin A.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Fedin M.V., Stass D.V., Reijerse E., Lubitz W., Zueva E.M., Ovcharenko V.I. Crucial Role of Paramagnetic Ligands for Magnetostructural Anomalies in “Breathing Crystals” // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – №. 17. – P. 9385-9394.
- [24] Fokin S.V., Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I. Molecular magnets based on chain polymer complexes of copper(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) with isoxazolyl-substituted nitronyl nitroxides // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – Vol. 60. – №. 12. – P. 2470-2484.
- [25] Veber S.L., Fedin M.V., Maryunina K.Y., Potapov A., Goldfarb D., Reijerse E., Lubitz W., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G. Temperature-Dependent Exchange Interaction in Molecular Magnets Cu(hfac)<sub>2</sub>LR Studied by EPR: Methodology and Interpretations // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – №. 20. – P. 10204-10212.
- [26] Chupakhin O.N., Tretyakov E.V., Utepova I.A., Varaksin M.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Ovcharenko V.I. Ferro- and antiferromagnetic interactions in polymeric and molecular complexes of Cu(hfac)<sub>2</sub> with 1-oxoazin-2-yl-substituted nitronyl nitroxides // *Polyhedron*. – 2011. – Vol. 30. – №. 4. – P. 647-653.

Ценность научных работ соискателя заключается в получении фундаментальных знаний о магнитных свойствах молекулярных магнетиков на базе ионов меди(II) и кобальта(I,II), развитии методологии исследования ТГц-индуцированной спиновой динамики в подобном классе объектах и создании станции ЭПР-спектроскопии на

Новосибирском лазере на свободных электронах, позволяющей реализовывать данные исследования. Высокую значимость научных работ подтверждает факт опубликования основных материалов в высокорейтинговых зарубежных журналах, а также представления результатов работ в качестве устных докладов на ведущих международных конференциях по молекулярному магнетизму и ЭПР-спектроскопии.

#### **Соответствие содержания диссертации избранной специальности**

Диссертационная работа Вебера Сергея Леонидовича является существенным вкладом в развитие спектроскопических методов исследования молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах. Материалы, изложенные в диссертационной работе, соответствуют п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования» паспорта специальности 1.4.4 - Физическая химия (физико-математические науки).

**В обсуждении работы выступили:** рецензент д.ф.-м.н. Надолинный В.А., научный консультант д.ф.-м.н., профессор РАН Федин М.В., академик Салихов К.М., академик Сагдеев Р.З., академик Овчаренко В.И., чл.-корр. Коптюг И.В. В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Вебера Сергея Леонидовича является важным вкладом в развитие области современного молекулярного магнетизма, выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям. Важной частью работы является развитая методология исследования спиновой динамики в молекулярных магнетиках, индуцированной терагерцовым излучением, и созданная уникальная установка, позволяющая проводить эксперименты данного класса. Также, комплексное применение методов ЭПР- и ИК-спектроскопии к исследованию фото- и термоиндуцированных переходов в координационных соединениях меди(II) позволило получить важную фундаментальную информацию о характере магнитоструктурных переходов, понять природу термохромизма данных систем, охарактеризовать каналы межмолекулярного обменного взаимодействия, и исследовать структурные особенности фотопереключенных метастабильных состояний. Методом терагерцовой ЭПР-спектроскопии были получены данные магнитной анизотропии серии высокоспиновых комплексов кобальта(I), а также показано определяющее влияние неизоструктурной

диамагнитной матрицы на статические и динамические характеристики молекулярного магнита на базе иона кобальта(II). Получение большинства экспериментального материала, его последующая обработка, анализ и интерпретация выполнены лично соискателем, либо под его непосредственным руководством. Диссертация содержит достаточный объем материала и посвящена развитию методов спектрометрического исследования молекулярных магнетиков в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах, что было продемонстрировано на примере координационных соединений меди и кобальта.

#### **Решение о рекомендации работы к защите**

Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным развивать отдельные научные направления, ставить и решать научные задачи. Научные положения и выводы работы, выполненной к.ф.-м.н Вебером С.Л., не вызывают сомнений.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать выводы.

Диссертация «Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах» Вебера Сергея Леонидовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Заключение принято на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

Присутствовало на заседании – 15 членов ученого совета из 18. Результаты голосования: «за» – 15 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 6 от 15 июня 2022 г.

Председатель  
Академик РАН

/ Р.З. Сагдеев /

Ученый секретарь  
МТЦ СО РАН



/ Л.В. Яньшолё /