

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук Вебера Сергея Леонидовича «Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах» по специальности 1.4.4. Физическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя — доктора физико-математических наук **Надолинного Владимира Акимовича**, членов комиссии — доктора физико-математических наук **Козловой Светланы Геннадиевны** и доктора химических наук, профессора **Игуменова Игоря Константиновича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени доктора физико-математических наук **Вебера Сергея Леонидовича** и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение:

1. Соискатель ученой степени доктора физико-математических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 20.03.2021 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах» в полной мере соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (физико-математические науки), к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 26 статьях, опубликованных **Вебером Сергеем Леонидовичем** в российских и международных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 40 докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность диссертации составляет 93 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов,

не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенной на официальном сайте ИНХ СО РАН.

5. В диссертационной работе были развиты подходы комплексного спектроскопического исследования парамагнитных систем в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах с целью получения ключевой информации о магнитных взаимодействиях для понимания особенностей молекулярного магнетизма. Разработанные исследовательские подходы были апробированы на координационных соединениях меди(II) с нитроксильными радикалами, претерпевающих магнитоструктурные переходы, а также на высокоспиновых комплексах кобальта(I) и кобальта(II). Для прецизионных исследований при использовании ЭПР-спектроскопии для частотного диапазона 9 ГГц разработан и реализован датчик на основе диэлектрического материала германата висмута (BGO). Продемонстрировано высокое качество базовой линии датчика, обусловленное низкой концентрацией парамагнитных дефектов в BGO по сравнению с сапфиром. Показана целесообразность использования ЭПР-датчиков на базе BGO в исследованиях веществ с низкой концентрацией парамагнитных центров.

Создана не имеющая мировых аналогов станция ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на уникальной научной установке «Новосибирский лазер на свободных электронах». Реализованы методы электронной модуляции квазистационарного ТГц-излучения НСЛЭ, позволяющие импульсным образом воздействовать на исследуемые объекты, и развита методология исследования влияния терагерцового излучения на спиновую динамику парамагнитных систем с ЭПР детектированием. В тестовых экспериментах, выполненных с использованием мощного ТГц-излучения, рассмотрен сопутствующий эффект нагрева образца. Показано, что мощные терагерцовые макроимпульсы порождают интенсивные сигналы ЭПР, несущие информацию о температурной динамике образца. Было обнаружено, что времена термической релаксации ЭПР образцов сильно зависят от температуры, изменяясь от ~2 мс при температуре ~5 К до >100 мс при нагреве образца до >30 К. В диссертационной работе методом ЭПР были исследованы зависящие от температуры внутрикластерные обменные взаимодействия в спиновых триадах термопереклюаемых соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Основным параметром исследуемых соединений, извлекаемым из экспериментальных данных ЭПР, является эффективный g-фактор спиновых триад, который хорошо отражает магнитоструктурные переходы, происходящие в семействе соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Выполнены исследования методом ИК-спектроскопии среднего и дальнего ИК-диапазонов термопереклюаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Показан характер проявления магнитоструктурного перехода в ИК-спектрах, проведено отнесение ключевых полос поглощения соответствующим колебаниям. Установлено, что в процессе реализации магнитоструктурного перехода происходит образование новой структурной фазы с постепенным замещением предшествующей, а в промежуточных температурах данные фазы сосуществуют. Методом ИК-спектроскопии удалось подтвердить необратимый характер перехода полиморфа $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]$ в полиморф $\beta\text{-}[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]$ и показана обратимость термоиндуцированного магнитоструктурного перехода в $\beta\text{-}[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]$.

Применение метода ИК-спектроскопии к исследованию светоиндуцированных метастабильных состояний в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ продемонстрировало высокую информативность этого метода и позволило получить ценную информацию о структурных особенностях исследованных соединений. Совместный анализ данных ТГц-ЭПР и магнитометрии для комплекса $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2$ позволил определить как абсолютное значение, так и знак параметра расщепления в нулевом магнитном поле (РНП) $D/hc = +16.43(1) \text{ см}^{-1}$. Было показано, что метод ТГц-ЭПР обеспечивает гораздо более высокую точность и надежность в определении параметров РНП, чем моделирование данных магнитной восприимчивости. Применение ряда экспериментальных методов, таких как магнитометрия, ЭПР-спектроскопия терагерцового и СВЧ-диапазона, рентгеноструктурный и элементный анализ, а также квантово-химические расчеты позволили проанализировать влияние диамагнитного разбавления ионом цинка(II) для серии моноионных магнитов на основе соединения иона кобальта(II). Показано, что тип магнитной анизотропии $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{piv})_2(2\text{-NH}_2\text{-Py})_2$ может контролируемо изменяться с легкоплоскостного на легкоосный, что является новым подходом получения мономолекулярных магнитов с целевыми свойствами.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук **Вебера Сергея Леонидовича** «Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах».

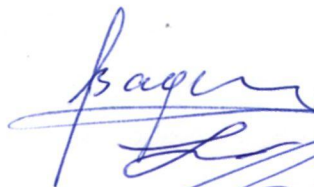
2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Гафурова Марата Ревгеревича**, доктора физико-математических наук, исполняющего обязанности директора Института физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г Казань.

– **Кулика Леонида Викторовича**, доктора физико-математических наук, профессора РАН, ведущего научного сотрудника 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.

– **Черкасова Владимира Кузьмича**, члена-корреспондента РАН, доктора химических наук, заведующего лабораторией металлокомплексов с редокс-активными лигандами федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук, г. Нижний Новгород.

3. Утвердить в качестве ведущей организации федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук, г. Москва.



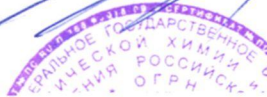
д.ф.-м.н. Надолинный Владимир Акимович



д.ф.-м.н. Козлова Светлана Геннадьевна



д.х.н., профессор Игуменов Игорь Константинович



Подпись *Надолинного В.А., Козловой С.Г., Игуменова И.К.*
заверяю *Филатов С.Ю.*
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
" 16 " 08 2022 г.