

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Вебера Сергея Леонидовича

**«Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах»,**

представленной на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия (физико-математические науки)

Диссертация С.Л. Вебера посвящена развитию методов исследования парамагнитных комплексов 3d-металлов разнообразными техниками электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в микроволновом и терагерцовом диапазонах, а также инфракрасной (ИК) спектроскопии, изучению молекулярного магнетизма (структуры, оптических, магнитных свойств) различных координационных соединений, включая цепочно-полимерные, на основе комплексов кобальта, меди (в том числе с нитроксильными радикалами) в широком интервале температур. Из многочисленных результатов работы можно отметить следующие.

- Создана уникальная в мировом масштабе и для Российской Федерации ЭПР-установка для изучения влияния терагерцового (ТГц) излучения на спиновую динамику различных парамагнитных комплексов. Это позволяет значительно расширить возможности время-разрешенного ЭПР, линейку изучаемых материалов и спиновых систем, изучать их динамику на более коротких временных масштабах, быстропеременные процессы, получать информацию, недоступную при применении других методов исследования.
- Впервые разработан и применен комплексный подход изучения соединений меди(II) с нитроксильными радикалами в различных системах методами ИК-спектроскопии, микроволновой и терагерцовой ЭПР-спектроскопии. Это позволяет определить их магнитнорезонансные параметры, охарактеризовать как внутри-, так и межкластерные обменные взаимодействия и изучить структурную динамику. Развитый подход значительно дополняет данные, получаемые методами рентгеноструктурного анализа, и магнитно-транспортными измерениями.
- Впервые показано, что для ряда соединений меди(II) с нитроксильными радикалами ИК-спектры чувствительны к магнитоструктурным изменениям. Это открывает путь к новому способу использования ИК-спектроскопии, как экспресс-методу определения магнитных свойств материалов.
- Впервые продемонстрирована возможность фотопереключения двухспиновых кластеров соединений меди(II) с нитроксильными радикалами в метастабильное состояние, что крайне важно при создании новых типов элементной базы спинтроники.
- Впервые с использованием ТГц-аппаратуры ЭПР с синхротронным излучением получены значения, знак, величина анизотропии и температурные зависимости параметров начального расщепления ( $D$  и  $E$ ) для серии парамагнитных комплексов кобальта(I). Полученные результаты и их связь со

структурными особенностями комплексов могут быть использованы для целенаправленного создания управляемых (переключаемых) спиновых систем с заранее известными параметрами.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, шесть из которых являются оригинальными, заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (379 наименований).

Введение обосновывает выбор темы работы, ее теоретическую и практическую значимость, актуальность, новизну. Приведены основные положения, выносимые на защиту, результаты.

Глава 1. Литературный обзор. Необходимо отметить прекрасный стиль и полноту изложения материала. Это позволяет ученому-исследователю, имеющему базовое физическое или химическое образование (не специалисту в области координационных соединений, ЭПР, кроссовера, исследования магнитных свойств веществ и материалов) прочитав данную главу проникнуть в используемую в литературе и данной диссертационной работе терминологию, современные проблемы синтеза и изучения молекулярных магнетиков. Можно рекомендовать данную главу (после небольшой переделки) к отдельной публикации, как хорошую обзорную статью.

Во второй главе описаны технические детали создания и модернизации ЭПР-установок. Первая часть данной главы посвящена расчету/изготовлению/модернизации резонатора X-диапазона, используя германат висмута (BGO) вместо сапфира, как диэлектрический материал. Известны проблемы дороговизны, наличия паразитных сигналов, слабой резистентности к жестким внешним воздействиям резонаторов с сапфировой вставкой в стационарном и импульсном режимах работы. Автором проведен огромный массив вычислительной и экспериментальной работы и показано, что для ряда случаев BGO-резонаторы могут служить более чувствительными детекторами ЭПР-сигналов.

Вторая часть второй главы посвящена созданию ЭПР-станции на Новосибирском лазере на свободных электронах. Оригинальными представляются технические и технологические решения, необходимые для накачки изучаемых спиновых систем или манипулирования ими в терагерцовом диапазоне длин волн с детектированием методами ЭПР. Это позволило открыть новую веху в применении методов ЭПР-спектроскопии в нашей стране, изучении спиновых систем с большими начальными расщеплениями, быстроизменяющихся процессов и др. Без создания данного оборудования было бы невозможным осуществление большого ряда экспериментов и получения информации, приведенных в данной работе.

Изучению спиновой триады цепочечно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, претерпевающих внутрикластерные термоиндуцированные магнитоструктурные переходы, посвящена третья глава. Экспериментальная сложность связана с поликристаллическостью изучаемых образцов. На основании определения эффективных значений  $g$ -факторов, величин обменных взаимодействий  $J$  и их температурных изменений предложены три модели магнитоструктурных переходов.

Результатам спектроскопических исследований термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами в инфракрасном и видимом диапазонах посвящена глава 4. Показано, что ряд полос ИК-спектров могут быть чувствительны к магнитоструктурным переходам. Экспериментальные данные подтверждены проведенными численными расчетами, доказывающими, что эффекты обусловлены геометрическими изменениями координационной сферы иона меди(II) в обменносвязанном кластере (связаны с изменением ориентации оси Яна-Теллера).

В пятой главе продемонстрировано применение развитого комплексного подхода ИК- и ЭПР-спектроскопии для изучения восьми соединений молекулярных и цепочно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Показано, что часть результатов хорошо согласуется и известными рентгеноструктурными и магнитометрическими исследованиями, что подтверждает достоверность представленного подхода.

Исследование влияния ТГц-излучения на спиновые фотоиндуцированные состояния фотопереключаемого медного комплекса с помощью специально разработанного автором держателя образца, представленные в главе 6, позволили показать, что ТГц-воздействие не вызывает обратного переключения комплекса, что ранее предполагалось теоретически, но может быть использовано для импульсного нагрева/охлаждения при изучении фазовых переходов в магнитоупорядоченных системах. При изучении фотостабильных состояний цепочно-полимерных комплексов расчетными методами и методами ИК-спектроскопии показано, что различие геометрии периферийной пропильной группы может влиять на динамику и сами процессы фотопереключения. Данный результат крайне важен при создании или оптимизации новых типов фотопереключателей.

В главе 7 исследовались разнообразные анизотропные комплексы кобальта(I), слабо исследованные материалы до работ автора, но крайне востребованные сегодня, как стабильные высокоспиновые системы для нужд спинтроники, хранения и передачи квантовой информации. Только с применением ЭПР-аппаратуры ТГц-диапазона на синхротронной станции BESSYII автору удалось получить значения  $D$  и  $E$ , знак  $D$ , исследовать температурные зависимости  $D$ , установить связь между структурой комплексов (дефектами решетки, фазовыми переходами) и значениями  $D$  и  $E$ . Данные результаты крайне важны для фундаментального понимания основ построения элементной базы спинтроники и целенаправленного синтеза высокоспиновых систем с заранее заданными свойствами.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим пунктам.

- Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.
- 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.

- Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

Автор лично создавал станцию ЭПР-спектроскопии на лазере на свободных электронах, детектировал и анализировал спектры. Необходимо отметить огромный массив экспериментальных данных, полученных разными методами. Достоверность данных работы и ее выводов подтверждается их повторяемостью при использовании коммерческого и оригинального (уникального) оборудования в различных мировых лабораториях, широким освещением результатов работ на конференциях различного уровня. По результатам исследований, представленных в диссертации, в период с 2011 по 2021 год автором опубликовано 26 статей в ведущих международных журналах, индексируемых базами данных РИНЦ, Scopus, Web of Science. Подавляющее большинство из них – в изданиях первого и второго квартилей (средневзвешенный импакт-фактор журналов составляет 5,345 по данным РИНЦ на 14.10.2022). Общее количество ссылок на работы автора около 3000, а его индекс Хирша – 21 (по ядру РИНЦ). Это указывает на востребованность работ автора, их широкую апробацию мировым научным сообществом. О признании научных заслуг автора свидетельствует и большое число грантов фондов INTAS, РФФИ, РФФИ, в которых С.Л. Вебер являлся руководителем или основным исполнителем.

#### **Замечания к работе.**

Помимо крайне небольшого ряда опечаток и неудачных, на взгляд оппонента, выражений (например, стр. 169 «ИК-спектроскопия...представляет собой высокоинформативных метод изучения»; стр. 242 «с использованием... **высокоточной** спектроскопии»), к представленной работе имеются следующие замечания.

Глава 2. Отсутствует, на мой взгляд, важное экспериментальное исследование влияния VGO на однородность магнитного поля внутри диэлектрического резонатора. Это, как и указано автором в обзоре литературы в главе 1, может влиять на спектральное разрешение, данные импульсных экспериментов и их интерпретацию.

Глава 2. Из работы неясно, имеется ли возможность на созданной модуляционной части ТГц-станции получать импульсы различных форм (что может быть важно для селективного воздействия на спиновую систему) и различные импульсные последовательности (что может еще более расширить возможности данной станции для изучения широкого класса объектов и материалов)?

Глава 2. Проводились ли сравнительные исследования влияния оптического, ИК, ТГц и, например, рентгеновского излучения на одном и том же образце (типе образцов) примерно в одинаковых условиях эксперимента? Это позволило бы выделить влияние именно ТГц-излучения, отделив его от теплового.

Глава 3. Для более точного определения компонент g-фактора и констант обменного взаимодействия в поликристаллических образцах иногда применяют метод ориентирования в сильном магнитном поле для создания

квазиоднокристаллов (см., например, <https://doi.org/10.1088/0953-2048/18/9/007>). Тем более, что образцы магнитные. Применялся ли такой подход?

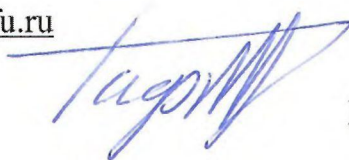
Глава 5. Отсутствуют четко прописанные выводы, которые подытоживают другие оригинальные главы.

Глава 6 в автореферате диссертационной работы описана достаточно путано - не хватает той чёткости изложения материала и логичности, которые присущи автору при описании других глав. При этом в самой диссертационной работе материал данной главы изложен достаточно понятно.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Таким образом, считаю, что диссертация Вебера Сергей Леонидовича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработан ряд теоретических положений, получены новые экспериментальные данные, изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. Диссертация соответствует пунктам 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции) предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Ее автор С.Л. Вебер заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Доктор физико-математических наук по специальности  
01.04.07 – физика конденсированного состояния,  
директор Института физики  
Федерального государственного автономного образовательного учреждения  
высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"  
<https://kpfu.ru/Marat.Gafurov>  
email: [marat.gafurov@kpfu.ru](mailto:marat.gafurov@kpfu.ru)  
тел.: +7 843 2337282



Гафуров Марат Ревгерович

28.10.2022

420008, г. Казань Ул. Кремлевская 18

Подпись М.Р. Гафурова заверяю

Документ заверяю

