

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН им. А.В. Николаева

Института неорганической химии СО РАН

чл.-корр. РАН

В.П. Федин

“02” мая 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации по диссертации Воробьевой Валерии Евгеньевны «ЭПР исследование железосодержащих дендримеров с термо- и фотоуправляемыми свойствами», представленной на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений

В последние два десятилетия интенсивно развивается в материаловедении направление синтеза новых наноразмерных форм соединений, свойствами которых можно управлять внешними полями: температурой, давлением, электрическим и магнитным полями. Результаты диссертационной работы Воробьевой Валерии Евгеньевны являются фактически завершением комплексной работы, проводимой в Казанском научном центре, по разработке стратегии получения наноразмерных функциональных материалов, их целенаправленному синтезу, структурным исследованиям и квантово-химическим расчетам. И в этой комплексной работе особая ответственность возлагалась на диссертанта по исследованию функциональных свойств синтезированных соединений и интерпретации наблюдаемых эффектов. Поэтому **актуальность** диссертационной работы В.Е. Воробьевой не вызывает сомнения.

Диссертационная работа В.Е. Воробьевой имеет классическую структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы,

содержащего 245 источников, и списка опубликованных автором работ. Работа изложена на 133 страницах и содержит 65 рисунков и одну таблицу.

Глава 1 является литературным обзором работ по влиянию внешних воздействий на магнито-резонансные свойства наноразмерных форм соединений, которые могут найти практическое применение.

В главе 2 дается описание методов исследования и объектов исследования. В представленной работе исследовались объекты, сочетающие различные физические свойства: спин-переменные свойства магнитного центра с жидкокристаллическостью, дендронизация системы со свойствами спин-кроссовера и магнитные/полупроводниковые свойства наночастиц со способностью дендримерной матрицы выступать в качестве «нанореактора». Достоверность структуры исследуемых соединений определяется объективной характеристикой чистоты и индивидуальности синтезированных соединений, подтвержденных большим набором современных физических методов (дифференциальной сканирующей калориметрией, поляризационной термомикроскопией, элементным анализом, ИК- и ЯМР- спектроскопией, электронной спектроскопией и масс-спектрометрией). Основными методами исследования магнитных свойств комплексов Fe(III) с линейными и дендронными заместителями второй генерации были ЭПР, Мессбауэрская спектроскопия и измерения магнитной восприимчивости, которые дают объективную информацию о магнитных свойствах соединений. Основные результаты диссертации приведены в третьей, четвертой и пятой главах.

В третьей главе приводятся результаты исследования магнитных свойств жидкокристаллического комплекса Fe(III) с основанием Шиффа (лигандом Нрар). На основании данных ЭПР и мессбауэровской спектроскопии автору удалось установить, что в исследуемом жидкокристаллическом соединении ионы Fe(III) существуют только в высокоспиновом (ВС, $S = 5/2$) состоянии. Детальный анализ данных ЭПР позволил диссертанту показать, что при 80 К

в системе происходит структурный фазовый переход: в низкотемпературной фазе ($T < 80$ К) образуются цепочки из мономерных комплексов железа, связанных друг с другом посредством π - π стекинга пиридиновых колец, а в высокотемпературной фазе ($T > 80$ К) цепочки состоят из димерных молекул, металлические центры которых связаны сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием через кислородные мостики.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию особенностей спин-кроссовер перехода в дендримерном комплексе железа Fe(III) с дендронами второй генерации. В качестве объекта исследования диссертант использовал хорошо охарактеризованный комплекс железа, $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$, который представлял собой бис-хелатное соединение, в котором ион Fe(III) имеет октаэдрическое окружение (N_4O_2), сформированное двумя тридентатными (ONN) лигандами (L). Температурное поведение интегральной интенсивности линий спектра ЭПР продемонстрировало, что дендримерный комплекс Fe(III) имеет различное поведение в трех температурных интервалах: I (4.2 – 50 К), II (50 – 200 К) и III (200 – 330 К). Если в первом (4.2 – 50 К) интервале доминируют антиферромагнитные обменные взаимодействия между HC-HC, HC-BC и BC-BC центрами, то второй температурный интервал характеризуется появлением магнитоэлектрического эффекта. В третьем температурном интервале (200 – 330 К) наблюдается необычный спин-кроссовер переход. Автор показывает, что, вероятнее всего, регистрируется новое физическое явление - «магнито-ферроэлектрический кроссовер», заключающееся в том, что в ходе спинового перехода одновременно с изменением спинового состояния парамагнитных центров Fe(III) происходит изменение и электрической поляризации данных центров. Сосуществование в одном материале магнитного упорядочения, магнитоэлектрического эффекта и магнито-ферроэлектрического кроссовера удалось зарегистрировать впервые.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию оптических и фотомагнитных свойств дендримерного нанокompозита, содержащего суперпарамагнитные/полупроводниковые наночастицы (НЧ) γ - Fe_2O_3 . В качестве матрицы, в которую внедрялись НЧ γ - Fe_2O_3 , использовался поли(пропилен иминновый) (ППИ) дендример второй генерации. Показано, что с уменьшением диаметра полупроводниковых наночастиц γ - Fe_2O_3 до 2.5 нм ширина запрещенной зоны НЧ увеличивается до 4.5 эВ, в то время как для объемного материала γ - Fe_2O_3 ширина запрещенной зоны составляет 2.2 эВ. Наблюдаемое изменение ширины запрещенной зоны обусловлено квантово-размерным эффектом. Правильность такого заключения подтверждается согласием экспериментальных данных с теоретически предсказанной зависимостью для изменения ширины запрещенной зоны от радиуса НЧ. В этой главе описывается также интересный эффект влияния импульсного лазерного облучения на спектры ЭПР дендримерного нанокompозита с НЧ гамма-оксида железа. Обнаружено, что облучение образца, находящегося в вакууме и охлажденного в нулевом магнитном поле до 6.9 К, приводит к скачкообразному сдвигу, росту и сужению сигнала ЭПР. После прекращения облучения этот новый сигнал мгновенно исчезал и восстанавливался первоначальный спектр ЭПР. Автор считает, что объяснением наблюдаемого эффекта, может служить генерация электронов проводимости при лазерном облучении системы.

Наиболее интересными и важными для разных практических приложений результатами диссертационной работы Воробьевой В.Е. являются:

- объяснение наблюдаемых температурных изменений магнитных свойств жидкокристаллического комплекса Fe(III) с основанием Шиффа (лигандом Нрар),
- результаты исследования температурной зависимости магнитных свойств спин-кроссовер дендримерного комплекса железа Fe(III) с дендронами второй генерации, которые показали сосуществование в одном материале

магнитного упорядочения, магнитоэлектрического эффекта и магнитоферроэлектрического кроссовера,

- эффект фотоиндуцированного суперпарамагнетизма, наблюдаемый при импульсном лазерном облучении дендримерного нанокompозита с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обусловленный генерацией электронов проводимости.

В качестве замечаний нужно отметить следующее:

1. Непонятно чем обусловлена структуризация диссертации пунктами «Научная значимость» и «Научная и практическая значимость»
2. Несоответствие шкалы магнитного поля на Ри.4.6. Шкала явно обозначена в мТ, а в подрисуночных подписях магнитное поле обозначено в гауссах.
3. На странице 99 написано –« В результате поглощения света электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости эффективно уменьшая Fe^{3+} до Fe^{2+} ». По-видимому автор хотел сказать об уменьшении степени окисления железа.
4. Почему диссертант использовал для фотовозбуждения импульсный лазер, а не лазер, работающий в постоянном режиме?
5. На странице 97 написано, что для контроля интенсивности регистрируемых сигналов используется спектр от Ti^{3+} в сапфировом кольце диэлектрического резонатора. Но почему-то не рассчитывались значения g -факторов исходного спектра ЭПР и спектра вакуумированного охлажденного образца в нулевом магнитном поле при лазерном возбуждения, чтобы оценить наблюдаемое смещение спектра ЭПР. Диссертант обнаружил интересный эффект влияния внешнего магнитного поля на проявление суперпарамагнетизма для вакуумированного образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нулевом

магнитном поле, но в диссертационной работе не дано четкого объяснения наблюдаемого эффекта.

В целом диссертация В.Е. Воробьевой хорошо оформлена, написана хорошим научным языком и легко читается. По тексту диссертации удалось обнаружить только одну опечатку, стр. 59 в подрисуночной подписи Рис. 3.8 написано «ётеоретическая зависимость».

Результаты диссертации апробированы на 12 российских и международных конференциях и опубликованы в 5 статьях в журналах рекомендованных ВАК.

В целом диссертационная работа Воробьевой В.Е. выполнена на высоком научном уровне. Выводы диссертации не вызывают сомнения. Поставленные в работе задачи выполнены. Решены задачи, существенно расширяющие наши знания в области магнитных свойств железосодержащих дендримеров, а также в возможности управления их свойствами температурой и светом. Диссертационная работа В.Е. Воробьевой «ЭПР исследование железосодержащих дендримеров с термо- и фотоуправляемыми свойствами» соответствует специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений. Текст автореферата отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы В.Е. Воробьевой представляют интерес для таких организаций, как Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и др.

Диссертационная работа В.Е. Воробьевой «ЭПР исследование железосодержащих дендримеров с термо- и фотоуправляемыми свойствами» удовлетворяет требованиям п.9 «Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г.», а ее автор, Воробьева Валерия Евгеньевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Доклад В.Н. Воробьевой по материалам ее диссертации «ЭПР исследование железосодержащих дендримеров с термо- и фотоуправляемыми свойствами» заслушан на семинаре отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СОРАН, протокол № 2 от 13.03.2017, и принято решение дать положительный отзыв.

Отзыв составил:

Доктор физико-математических наук,

заведующий лабораторией физико-химических
методов исследования газовых сред ФГБУН

Института неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения РАН,

Надолинный Владимир Акимович

28.04.2017г.

630090, Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, 3

Телефон: 8(383)330-95-15, e-mail: spectr@niic.nsc.ru

Подп. Надолинного В.А.

"28" 04 2017г.