

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу
 БАРСКОЙ ИРИНЫ ЮРЬЕВНЫ

“Исследование термо- и фотоиндуцированных магнитных аномалий в молекулярных магнетиках на основе меди и нитроксильных радикалов методом ЭПР”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

В диссертации И.Ю. Барской проведено очень важное и актуальное исследование новых переключаемых молекулярных магнетиков, демонстрирующих разнообразные магнитные аномалии, которые созданы на основе полимерно-цепочечных соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (hfac – гексафторацетилацетонат, L^{R} – нитроксильный лиганд с R заместителем), содержащих двух- и трех-спиновые обменно-связанные кластеры меди(II) и нитроксильных радикалов. В молекулярных магнетиках такого типа наблюдается явление неклассического спинового кроссовера, магнитными параметрами которого можно управлять, варьируя внешние воздействия (температуру, свет, давление), изменяя структуру лиганда, упаковку полимерных цепей, включая молекулы растворителя в межцепочечное пространство. Благодаря магнитной лабильности, исследуемые соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ привлекательны в качестве потенциальных кандидатов в области спинтроники, наноразмерных сенсоров, высокоплотного хранения информации и квантовых компьютеров, поэтому **актуальность** работы И.Ю. Барской не вызывает сомнений. Наряду с обещающим практическим применением, представляет интерес и углубленное изучение процессов и механизмов, имеющих место в данном классе соединений, познание которых позволит продвинуться в поиске эффективных каналов обмена в многоспиновых системах и осуществить направленное конструирование новых типов молекулярных магнетиков на основе кластеров меди(II) и нитроксильных радикалов.

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения. Содержание диссертационной работы выстроено автором логически. В первой главе приведен расширенный литературный обзор (67 страниц), в котором изложено понятие классического спинового кроссовера, рассмотрены экспериментальные методы, позволяющие изучать данное явление, описывается эффект фотопереключения и LIESST-эффект для классических спин-кроссоверных соединений. В следующем параграфе автор рассматривает особенности поведения молекулярных магнетиков семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, которые исследуются в данной диссертации и демонстрируют явление неклассического спинового кроссовера. Для этого класса соединений подробно описывается формирование спиновых состояний, особенности спектров ЭПР обменно-связанных спиновых триад, проявление межкластерных обменных взаимодействий между спиновыми триадами, явление фотопереключения, LIESST-эффект, релаксационные свойства и применение ИК-спектроскопии для изучения магнито-структурных переходов. Обзор написан ясным языком и хорошо читается.

Во второй главе диссертации автор характеризует объекты исследования: семейство соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ со слабым и сильным обменным взаимодействием, соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ с термически недостижимым слабосвязанным состоянием и соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{tert}}$ с модифицированной структурой нитроксильного лиганда, где L^{tert} – трет-бутилнитроксильный радикал, R=Me, Et, Pr. Описываются методики приготовления образцов и физико-химические методы исследования соединений: ЭПР спектроскопия (X- и Q-диапазонов), СКВИД магнитометрия, ИК спектроскопия, РСА анализ. Многообразие используемых методов является несомненным достоинством представленной работы и обеспечивает **достоверность** выводов диссертации.

В третьей главе диссертации приведены результаты оригинальных экспериментальных исследований межкластерных (межцепочечных) обменных взаимодействий в молекулярных магнетиках семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. ЭПР исследование угловой зависимости ширин линий спиновых триад позволило установить важный факт, что магнитные цепи, формирующиеся

спиновыми триадами соседних полимерных цепей, связанных между собой сильным ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) межкластерным обменным взаимодействием, имеют одномерный (1D) магнитный характер, и направления магнитных цепей не совпадают с направлениями роста полимерных цепочек.

Четвертая глава диссертации посвящена экспериментальному изучению особенностей межкластерных обменных взаимодействий в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}_{\text{tert}}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) с модифицированной структурой нитроксильного лиганда с использованием метода стационарной ЭПР спектроскопии Q-диапазона. Автором работы обнаружен интересный результат, что модификация структуры нитроксильного радикала приводит к подавлению межцепочечных обменных взаимодействий между соседними полимерными цепями и увеличению внутрицепочечного обменного взаимодействия между спиновой триадой и одиночной медью. Достоинством данной главы является то, что, несмотря на сложность интерпретации спектров ЭПР $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}_{\text{tert}}$ соединений, автору удалось, благодаря численному моделированию экспериментальных спектров, зарегистрировать изменение спинового состояния ($\text{SS} \leftrightarrow \text{WS}$) в спиновой триаде: термический спиновый переход из сильносвязанного (SS) в слабосвязанное (WS) состояние.

В пятой главе диссертации изложены оригинальные результаты автора по особенностям эффекта фотопереключения и LIESST-эффекта в оптически более прозрачном молекулярном магнетике - $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_{\text{tert}}$. Необычным результатом данной главы является факт фрагментации монокристаллов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_{\text{tert}}$ при облучении светом ($\lambda \sim 540 \text{ нм}$) ниже температуры термического спинового перехода. Такая фрагментация позволила получить тонкослойный, прозрачный поликристаллический образец для исследования особенностей фотопереключения. Автору удалось зафиксировать влияние структуры модифицированного нитроксильного $\text{L}^{\text{Me}}_{\text{tert}}$ лиганда на время жизни фотоиндуцированного метастабильного состояния и показать, что температура наблюдения LIESST-эффекта увеличивается до 60-65 К.

Шестая глава диссертации посвящена изучению эффекта фотопереключения и релаксационных процессов в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ соединении, которое не проявляет завершеного перехода в слабосвязанное (WS) спиновое состояние. Автор под действием фотооблучения впервые детектирует возбужденное термически-недостижимое WS состояние и показывает, что релаксационные свойства этого возбужденного метастабильного WS-состояния для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ соединения принципиально схожи со свойствами термопереключаемого аналога $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$.

В седьмой главе диссертации изложены оригинальные результаты автора по исследованию структуры фотоиндуцированных метастабильных WS состояний в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ методом ИК спектроскопии. В работе обнаружена идентичность структур термо- и светоиндуцированных состояний для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$.

Оценивая результаты диссертации в целом, следует, прежде всего, подчеркнуть их **научную новизну**. Диссертация выполнена на высоком научном уровне и ее несомненным достоинством является выбор круга объектов, перспективных с точки зрения их практического применения. Работа И.Ю. Барской производит самое благоприятное впечатление и свидетельствует о высокой квалификации соискателя.

Диссертация написана прекрасным научным языком, оформлена на современном уровне и достаточно хорошо вычитана. Тем не менее, необходимо высказать следующие замечания по работе.

1. В параграфе 1.2.2 (стр. 38), где приводится вид спинового гамильтониана для линейной трехспиновой обменно-связанной системы, хотелось бы в первую очередь увидеть ссылку на работу Данте Гаттески 1986 года [155], который впервые исследовал обменные взаимодействия в системе нитроксил-медь(II)-нитроксил и использовал этот гамильтониан для описания спектров ЭПР.

2. Чтение диссертации затрудняется, когда автор одним и тем же символом обозначает разные физические величины. Так, на странице 40, символом β обозначено спиновое состояние $| - 1/2 \rangle$, а на следующей странице 41 тот же символ β обозначает магнетон Бора.

3. Хотелось бы узнать, почему в формуле (8) на странице 41 вклады от спиновой триады и одиночных ионов меди входят с одинаковыми коэффициентами 0.5 в выражение для эффективного магнитного момента? Хотя в главе 4 при теоретическом моделировании спектров ЭПР соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ в WS спиновом состоянии (рис. 34 а), автор пишет, что интегральная интенсивность спиновой триады в 3 раза больше интегральной интенсивности одиночной меди. Напомним, что интегральная интенсивность спектра ЭПР парамагнитного центра пропорциональна магнитной восприимчивости.

4. В подписи к рисунку 9 на странице 42 вероятно допущена описка. В подпункте 2 автор указывает значения g -факторов для спиновой триады, в то время как эти g -фактора соответствуют координационному узлу меди CuO_6 .

5. Из литературных данных (Ларин Г.М. докторская диссертация, Москва, 1974 «Изучение методом ЭПР строения комплексных соединений переходных элементов», Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В. В. «Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений», Наука, 1993) хорошо известен ход изменения g -факторов в ряду соединений $\text{Cu}(\text{II})$: g_z – компонента и изотропный g -фактор (g_0) уменьшаются в ряду соединений $\text{Cu}(\text{II})$ с координационной сферой $\text{O}_4 > \text{N}_2\text{O}_2 > \text{N}_4$. Аналогичная зависимость изменения хода g -факторов наблюдается и для соединений $\text{Cu}(\text{II})$ с октаэдрической координации (Hathaway B.J., Billing D.E. Coord. Chem. Rev. V. 5, N1, p. 143-207, 1970). Хотелось бы узнать, как автор объясняет нарушение данной зависимости в исследуемых им соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$? При моделировании спектров ЭПР в главе 4 (см. рисунки 30, 32 и 33) приводятся значения g -факторов для одиночной меди $\text{Cu}2$ с O_4N_2 координационной сферой и меди $\text{Cu}1$ с O_6 окружением в спиновой триаде, которые свидетельствуют об обратной зависимости.

6. Хотелось бы узнать, почему у автора температуры спиновых переходов T_{ST} для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$), регистрируемые методом ЭПР спектроскопии и СКВИД магнитометрии, различаются? Так, например, для соединения с метильным заместителем поведение эффективного магнитного момента (см. рисунок 24) показывает, что $T_{\text{ST}} \sim 90 \text{ K}$; метод ЭПР демонстрирует, что спиновый переход из SS в WS состояние (см. рисунок 30) наблюдается выше 160 K.

7. Непонятно почему в главе 4 автор вводит новые обозначения A, B, C для энергетических уровней спиновой триады, в то время как во введении и в главе 6 он использует обозначения D, d и Q?

В работе встречаются досадные опечатки, неудачные фразы и технические погрешности:

1. на странице 35 вместо Fe/Co спин-кроссоверных систем лучше написать Fe(или Co) спин-кроссоверных систем.

2. на странице 41 не правильно обозначено значение эффективного магнитного момента в случае SS состояния: $\mu_{\text{triad,eff}}^{\text{WS}} \approx 1.73\beta$ надо заменить на $\mu_{\text{triad,eff}}^{\text{SS}} \approx 1.73\beta$.

3. на странице 52 дается ссылка на рисунок 13, но в тексте данный рисунок отсутствует.

4. на странице 118, ссылку на рисунок 26 надо исправить на рисунок 25.

Приведенные недостатки и замечания не умаляют достоинств диссертационной работы И.Ю. Барской, которую можно квалифицировать как внесшей вклад в изучение динамики переключения спиновых состояний в трехспиновых обменных кластерах при термо- и фотовоздействии. Автором проведено оригинальное исследование, обладающее научной новизной и практической значимостью. Ярким новым результатом является демонстрация возможности управления магнитными межцепочечными и внутрицепочечными обменными взаимодействиями в молекулярных магнетиках семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Впервые продемонстрирована возможность фотогенерации и изучения термически недостижимого спинового состояния. Все полученные автором экспериментальные результаты достоверны, что подтверждается использованием хорошо апробированных экспериментальных методов и методик, публикациями в наиболее авторитетных рецензируемых журналах и

выступлениями на престижных международных симпозиумах и конференциях. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Считаю, что по уровню полученных результатов, их новизне и значимости, диссертационная работа И.Ю. Барской отвечает всем критериям, установленным в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» для защиты кандидатских диссертаций, а её автор, Барская Ирина Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент:

доктор физ.-мат.наук _____

/Домрачева Наталья Евгеньевна/

в.н.с. лаборатории «Молекулярной спектроскопии» _____

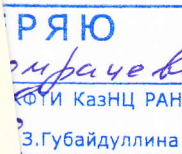
ФГБУН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского

Казанского научного центра Российской академии наук,

420029, Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7,

тел. (843)231-90-65; сайт: www.kfti.knc.ru

E-mail: ndomracheva@gmail.com)



Подпись Н. Е. Домрачевой заверяю
Заведующая канцелярией КФТИ КНЦ РАН _____

Н. Г. Куркина

28 сентября 2015 года

