

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Воробьевой Валерии Евгеньевны "ЭПР исследование железосодержащих дендримеров с термо- и фотоуправляемыми свойствами", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 - физика магнитных явлений.

Управление магнитными свойствами материалов является одной из важных задач материаловедения, поскольку материалы, обладающие магнитными свойствами, широко используются. Новым направлением в этой области является изучение так называемых "мягких" материалов (soft matter), которые демонстрируют изменение физических и, в частности, магнитных свойств при небольших внешних воздействиях. К таким материалам относятся жидкие кристаллы, классические полимеры, дендримеры и т.д. Интерес к этим объектам связан как с возможными новыми областями применения (системы записи и обработки информации, биология и медицине и т.д.), так и с нерешенностью некоторых фундаментальных вопросов относительно закономерностей проявления веществом магнитных свойств и взаимосвязи между этими свойствами и структурой вещества. Диссертационная работа Воробьевой В. Е. является экспериментальным исследованием нескольких таких материалов. Таким образом, тему диссертационной работы следует признать весьма актуальной.

В диссертационной работе Воробьевой В. Е. исследованы три материала - жидкокристаллический комплекс железа (III), комплекс железа (III) с дендримерным лигандом и композит дендримера с частицами гамма-оксида железа. В работе использован достаточно информативный набор современных методов исследования. Основным методом исследования автор выбрал спектроскопию ЭПР. В качестве дополнительных методов использованы Мессбауэровская спектроскопия, низкотемпературные измерения намагниченности, оптическая и ЯМР спектроскопия, а также квантово-химические расчеты методом ДФТ. Таким образом, работа выполнена на достаточно высоком и современном экспериментальном уровне, а ее результаты обоснованы и достоверны.

Наиболее важными и новыми с моей точки зрения являются следующие результаты диссертационной работы Воробьевой В.Е.

- 1) На двух примерах в работе показано довольно сложное немонотонное поведение зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР от температуры. Эти наблюдения показывают лабильность и чувствительность спинового состояния исследованных материалов к внешним воздействиям даже при низких температурах.
- 2) Введение жидкокристаллических заместителей в комплексное соединение железа привело к полному переходу этого соединения в высокоспиновое состояние и блокированию спин-кроссовера. Таким образом показано, что межмолекулярные взаимодействия и надмолекулярная структура являются характеристиками, определяющими магнитные свойства мягких материалов.
- 3) Использование дендримеров в качестве среды позволило стабилизировать наночастицы оксида железа с рекордно низкими размерами и, соответственно, широкой запрещенной зоной. Этот прием, по-видимому, может быть использован для управления шириной запрещенной зоны в наночастицах различных полупроводниковых материалов.
- 4) Автор обнаружил сильное обратимое изменение спектра ЭПР наночастиц оксида железа при облучении светом. Это изменение свидетельствует об обратимом изменении состояния наночастицы в целом, которое представляется интересным и достойным дальнейшего исследования.

При чтении диссертации Воробьевой В.Е. возникают следующие дискуссионные вопросы и замечания:

- 1) Автор оценивает ошибку определения интегральной интенсивности спектров ЭПР в 1.5-2% (с.47). Эту оценку следует считать недостаточно обоснованной и сильно заниженной. В случае Лоренцевой формы линии двойное интегрирование спектра в интервале в 5 раз превышающем ширину спектральной линии дает ошибку в величине интеграла ~ 40%. Эта ошибка не может быть определена при нескольких регистрациях спектров, поскольку она является систематической, а не случайной. Автору следовало смоделировать форму линии наблюдаемых компонент спектра с использованием конволюции Лоренцевой и Гауссовой функций (профиль Войта, свертка) и выяснить реальную погрешность, вызванную обрезанием хвостов наблюдаемых спектров. Учет таких ошибок может существенно изменить температурные зависимости интегральной интенсивности

спектра, поскольку при различных температурах ширина линии и отброшенная при интегрировании часть спектра различны.

2) Вывод диссертации, касающийся магнитоэлектрического эффекта и явления «магнито-ферроэлектрического кроссовера» основаны на косвенных данных. Диэлектрическая проницаемость изучаемых веществ не измерялась, и спонтанная поляризация, характерная для ферроэлектриков, не регистрировалась. Таким образом, эти эффекты остаются лишь результатом гипотетической авторской интерпретации.

3) Имеются погрешности в терминологии и полноте описания использованных процедур. В частности, термин "ступенчатый" использован для описания совсем неступенчатых зависимостей (рис.3.6 диссертации, рис.2.а автореферата, рис.4.5а диссертации, рис.4а автореферата). В диссертации не указаны условия регистрации спектров, в частности микроволновая мощность. Не указано, проверялись ли условия насыщения спектров ЭПР. Не раскрыты способы определения интегральной интенсивности, относящейся к отдельным центрам, а также процедура определения отношения числа высокоспиновых центров к числу низкоспиновых.

Несмотря на указанные замечания, диссертационная работа Воробьевой В.Е. в целом представляет собой объемное и квалифицированное научное исследование, представляющее новые и обоснованные экспериментальные результаты. Автореферат, а также опубликованные автором статьи, полно и точно отражают содержание диссертационной работы.

Представленный выше анализ позволяет заключить, что по актуальности темы, объему и качеству выполненных исследований, новизне и достоверности основных результатов диссертационной работы Воробьевой В.Е. соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертационная работа Воробьевой В.Е. является законченной научно-исследовательской работой в области экспериментального изучения новых магнетиков, которая соответствует паспорту специальности 01.04.11 - физика магнитных явлений (п.2 - Экспериментальные исследования магнитных свойств и

состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий.) Считаю, что Воробьевой Валерии Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11.

Доктор химических наук, профессор химического факультета

МГУ им. М.В.Ломоносова

Воробьев Андрей Харлампьевич,

119991, Москва, Ленинские горы 1/3. МГУ им.М.В.Ломоносова, Химический факультет.

Тел. +7(495)9394900, a.kh.vorobiev@gmail.com

Подпись Воробьева А.Х. заверяю

Декан химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова,

академик, профессор



Лунин Валерий Васильевич