

## Отзыв

официального оппонента д.ф.-м.н. Федина Матвея Владимировича на диссертацию Воробьёвой 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.

Диссертационная работа Воробьёвой Валерии Евгеньевны посвящена изучению Fe(III)-содержащих дендримерных материалов методом Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР). Актуальность связана с разработкой новых подходов к созданию материалов, сочетающих в себе несколько функциональных свойств, управляемых с помощью внешних воздействий и потенциально востребованных в стремительно развивающихся областях спинтроники и нанoeлектроники.

Достоверность и новизна основных выводов и результатов диссертации подтверждается точностью использованных экспериментальных методов, согласием экспериментальных данных нескольких методик (ЭПР, Мёссбауэровская спектроскопия и др.) между собой, а также их согласием с теоретическими, в т.ч. квантово-химическими, расчетами.

Ценность данного исследования для науки и практики определяется в первую очередь фундаментальной новизной проведенных исследований, в которых заложены основы для последующих разработок дендримерных переключаемых магнитоактивных материалов, а также возможностью в будущем применить полученные знания для создания материалов данного типа с целевыми функциональными свойствами. В частности, на данном этапе результаты могут найти применение в научных разработках, проводимых в КФТИ КазНЦ РАН, ИХФ РАН, МГУ, ИХПФ РАН, ИНХ СО РАН, ИХКГ СО РАН, МТЦ СО РАН, ИФП СО РАН, ИК СО РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе и др.

Диссертация Воробьёвой Валерии Евгеньевны состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы.

**В первой главе** диссертации проведен подробный литературный обзор, в котором обсуждаются основные особенности строительных блоков изучаемых далее систем (дендримеров, спин-кроссовер комплексов железа, маггемита) и основы явлений спинового кроссовера, суперпарамагнетизма и др.

**Во второй главе** диссертации приведены описания экспериментальной установки

ЭПР, вспомогательных экспериментальных методов характеристики исследованных веществ, процедур приготовления образцов.

**В третьей главе** диссертации обсуждается магнитное поведение жидкокристаллического комплекса Fe(III) с линейными заместителями. Наиболее интересным и важным результатом здесь представляется идентификация образующихся димерных структур с помощью ЭПР и сравнение с результатами вспомогательных методов.

**В четвертой главе** диссертации описано исследование дендримерного комплекса Fe(III) с дендронами второй генерации. Ярким результатом этой главы является наблюдение температурных зависимостей параметров  $g$  и  $D$ , которые могут быть объяснены проявлением магнито-ферроэлектрического кроссовера. Существование последнего было предсказано ранее теоретически, но до настоящего времени не имело экспериментального подтверждения.

**В пятой главе** диссертации рассмотрены оптические и фотомагнитные свойства дендримерного нанокompозита с наночастицами гамма-оксида железа. Автору диссертации удалось пронаблюдать значительный фотомагнитный эффект при облучении композита светом длины волны 266 нм. Детектирование производилось с помощью стационарного ЭПР, и наблюдаемое изменение спектра было отнесено к генерации электронов проводимости лазерным облучением.

Обоснованность основных научных положений и выводов диссертации не вызывает сомнений.

В целом диссертационная работа оставляет очень благоприятное впечатление. Тем не менее, можно высказать следующие замечания по работе:

1. На стр. 46 говорится, что все параметры записи спектров строго контролировались и, как правило, не изменялись с температурой. Однако в формулу 2.1 входит как параметр добротность резонатора, которая, в зависимости от типа резонатора, может изменяться достаточно сильно. В наиболее распространенных диэлектрических резонаторах фирмы Bruker, использующих сапфир в качестве диэлектрика, такое изменение добротности достаточно велико, связано с температурно-зависимыми свойствами сапфира и достигает  $\sim 3$  раз между комнатной температурой и 6 К (см., например, J. Magn. Reson. 271 (2016) 83–89, Fig.3c). В связи с этим возникает вопрос: каким образом контролировалось изменение добротности, и насколько сильно это может повлиять, например, на результаты, представленные на рис. 3.6. По всей видимости, возникновение данного

вопроса связано с недостаточно детальным описанием экспериментальной установки, а именно типа используемых резонаторов (прямоугольные, диэлектрические) и охлаждающей системы (продувная, криостат).

2. Контролировалось ли насыщение сигналов ЭПР при измерении температурных зависимостей второго интеграла? Поскольку электронная спиновая релаксация температурно-зависима, степень насыщения также может быть температурно-зависимой. Обсуждение данных аспектов было бы полезным в тексте диссертации.
3. На стр.57-59 приводится отнесение сигналов ЭПР к различным типам Fe(III) центров. Я целиком поддерживаю отнесение температурно-зависимых сигналов Fe(III) III-типа к димерным структурам. Действительно, это хорошо согласуется с известными данными по димерам Fe(III) с кислородными мостиками. Однако диссертант обсуждает только температурную зависимость интенсивности этого сигнала, но не обсуждает его форму. В общем случае, димеры не дают широкой линии с  $g \sim 2$ . Если параметр расщепления в нулевом поле  $D$  мал по сравнению с квантом микроволнового поля ( $h\nu$ ), действительно могут наблюдаться линии около  $g \sim 2$ . Однако в обсуждаемом случае разумно предполагать, что в димере параметр  $D > h\nu$ , поскольку это выполняется для каждого отдельного компонента димера (ведь это, по сути, I тип присутствующих Fe(III) центров). В таком случае, эффективный параметр  $D$  димера имеет, как минимум, вклады от  $D$  отдельных ионов Fe(III) с  $D > h\nu$ , а при наличии дипольных и обменных взаимодействий между ними - еще и дополнительный вклад. В связи с этим, для димеров следует ожидать большого расщепления в нулевом поле ( $D > h\nu$ ), а, следовательно, спектр изолированного димера вряд ли может иметь широкий сигнал с  $g \sim 2$ . На мой взгляд, в данном случае в системе присутствуют агрегаты димеров, связанные относительно слабым обменным взаимодействием, в результате чего наблюдается обменное сужение. В таких случаях, действительно, может наблюдаться широкий сигнал в районе  $g \sim 2$  с одной стороны, а температурная зависимость будет отражать наиболее сильное обменное взаимодействие в димерах. Вполне возможно, что автор подразумевает такую интерпретацию, однако в диссертации дискуссия на эту тему не представлена.
4. В продолжение предыдущего замечания, автор относит наблюдаемый сигнал ЭПР димеров Fe(III) (III тип) к возбужденному состоянию с полным спином  $S=2$ . Такое отнесение не вполне очевидно. В ссылке 214, на которую опирается автор, основанием для отнесения наблюдаемого сигнала к состоянию с  $S=2$  является форма наблюдаемого спектра (при этом реализуется противоположная ситуация с  $D < h\nu$ ). Более того, в ссылке 214 авторы наблюдают также и состояние  $S=1$ , которое термически более заселено, чем  $S=2$ , т.к. лежит ниже. В диссертационной работе же наблюдается один сигнал, и его было бы

логичнее отнести к суперпозиции возбужденных состояний с  $S=1$  и  $S=2$  с соответствующими весами. Наконец, ввиду предыдущего замечания, вероятность обменного сужения, приводящего к смешиванию сигналов  $S=1$  и  $S=2$  состояний, в данном случае велика. Было бы полезно обсудить в диссертации эти аспекты.

5. В главе 5 изучаются фотоманнитные свойства наночастиц гамма-оксида железа в дендримерной матрице. Автор несколько раз в диссертации акцентирует, что изучалось импульсное воздействие лазерного излучения. При этом экспериментально детектировались спектры стационарного ЭПР, а не ЭПР с временным разрешением, т.е. временная координата не рассматривалась. В этом плане, хотя импульсное облучение действительно имело место технически, все же лучше говорить просто о воздействии облучения на образец. Я предполагаю, что использование стационарного источника той же длины волны (например, ртутной лампы высокого давления с соответствующим фильтром) привело бы к аналогичным результатам. В противном случае, автору следовало бы обосновать принципиальность использования импульсного облучения.
6. На стр.97 автор упоминает сигнал  $Ti^{3+}$  от сапфирового кольца резонатора, который использовался в качестве референса. По всей видимости, имеется ввиду сигнал в примерно половинном поле от примеси  $Mo^{3+}$ ?

В работе также содержится некоторое количество опечаток, незначительное для данного объема текста, и грамматических неточностей – в основном отсутствие запятых в сложных предложениях. Некоторая двусмысленность в терминологии (спиновый переход, температура блокировки, электронный магнитный резонанс) исторически присутствует в данной области науки и потому не является недостатком диссертации.

Указанные недостатки и замечания не влияют на понимание смысла и сути полученных в работе основных результатов, и не умаляют достоинств диссертации. В целом работу можно оценить очень высоко.

Результаты обсуждаемой диссертации прошли качественную апробацию: они опубликованы в рецензируемых международных журналах по химической физике и магнетизму (5 статей) и докладывались на международных симпозиумах и конференциях. Автореферат правильно отражает основные положения диссертации. Диссертация Воробьевой Валерии Евгеньевны является законченной научно-исследовательской работой, в которой решена актуальная задача разработки и исследования новых железосодержащих дендримерных материалов с термо- и фотоуправляемыми свойствами, имеющих большое значение в области многофункциональных магнитных материалов, а также физического

материаловедения в целом.

Работа Воробьёвой Валерии Евгеньевны соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Представленная диссертация выполнена на высоком научном уровне, а Воробьёва Валерия Евгеньевна, несомненно, заслуживает ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 - физика магнитных явлений.

Федин Матвей Владимирович

Д.ф.-м.н., профессор РАН,

Зам. директора по научно-организационной работе

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Институтская За, Новосибирск, 630090, РФ

Тел. +7 383 3301276

Email: mfedin@tomo.nsc.ru

4 мая 2017 г.

*Handwritten signature*

Подпись  
заверяю.  
Уполномоченный секретарь ИИТЦ СО РАН  
Д.Х.Н.Т.В. Гуманецкая

*04.05.17*

