

## 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.

Диссертационная работа Барской Ирины Юрьевны посвящена *актуальной* задаче исследования молекулярных магнетиков, магнитные свойства которых контролируются при помощи различных внешних воздействий. Молекулярный магнетизм является областью активного исследования ученых на протяжении последних десятков лет благодаря значительным преимуществам соединений данного типа по сравнению с классическими магнитными материалами. Одними из перспективных представителей магнитоактивных материалов являются полимерно-цепочечные комплексы вида  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  на основе меди и нитроксильных радикалов. Эти металл-органические соединения претерпевают термо- и фотоиндуцированные структурные перестройки, сопровождаемые сходными с классическим спиновым кроссовером магнитными аномалиями. Двумя основными направлениями, разработанными в диссертационной работе Барской И.Ю., являются исследования особенностей обменных взаимодействий и влияния фотовозбуждения на свойства комплексов меди  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}$  с парамагнитными лигандами L.

Диссертация И. Ю. Барской представлена на 167 страницах и включает в себя введение, семь глав, заключение и список используемой литературы, содержащий 177 источников.

**В первой главе** диссертации приведен подробный литературный обзор, состоящий из двух разделов. В первом разделе содержится информация о понятиях классического термоиндуцированного и фотоиндуцированного спинового кроссовера и экспериментальных методиках, применяемых для его исследования и характеристики. Во втором разделе особое внимание уделено особенностям молекулярных магнетиков типа  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ , исследуемых в рамках данной диссертации. В частности, приведен обзор основных достижений в этой области исследования, указаны особенности характеристики спинового перехода в данных соединениях методами ИК и ЭПР спектроскопии.

**Вторая глава** диссертации содержит подробное описание объектов исследования, методик приготовления образцов для ЭПР и ИК исследований, а также данные об экспериментальных установках и условиях проведения экспериментов данной диссертационной работы.

**В третьей главе** диссертации описаны исследования топологии магнитных цепей в молекулярных магнетиках  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ . Поскольку обменные взаимодействия между спиновыми триадами и направление их распространения играют ключевую роль в наблюдаемых магнитных аномалиях соединений  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ , углубление понимания и установления макроскопического направления распространения обмена является важной задачей. В ходе экспериментов было установлено относительное направление распространения обменных взаимодействий по отношению к полимерным цепям роста, которое для всех рассмотренных соединений составляет около 40-45 градусов.

**В четвертой главе** диссертации обсуждается влияние структуры нитроксильного лиганда на магнитные свойства и, в частности, на особенности внутри- и межкластерных обменных взаимодействий. Методом стационарного ЭПР и теоретического моделирования с использованием подхода модифицированных уравнений Блоха было показано, что использование трет-бутилпиразолонитроксильного радикала приводит к уменьшению межцепочечного обменного взаимодействия и значительному возрастанию внутрицепочечного обмена между спиновыми триадами и одиночными ионами меди вплоть до  $1 \text{ см}^{-1}$ .

**Пятая глава** посвящена экспериментам по манипулированию спиновым состоянием в молекулярных магнетике  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$  с использованием лазерного излучения для соединения с модифицированным лигандом. Выбор соединения обусловлен его более высокой оптической прозрачностью по сравнению со всеми изученными ранее соединениями. Несмотря на большую оптическую прозрачность в области 500-700 нм, эффект фотопереключения монокристалла приводит к его разрушению и формированию тонкой поликристаллической пленки. В этой главе приводится обсуждение возможных причин такого поведения и дальнейшее исследование фотомагнитных свойств сформированной поликристаллической пленки.

**В шестой главе** исследуется возможность фотогенерации термически недостижимого спинового состояния в соединении  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ . Для увеличения эффективности фотооблучения был применен новый метод инкорпорации монокристаллов вещества в прозрачную в видимом диапазоне полимерную пленку. Такая методика позволила автору достичь в некоторых образцах 100% эффективности переключения спинового состояния, что говорит о потенциальной привлекательности

подобного метода синтеза. В ходе ЭПР исследований установлена предположительная электронная структура и изучены релаксационные свойства термически недостижимого спинового состояния.

**В седьмой главе** диссертации автор привлекает дополнительную методику – ИК спектроскопию, для установления структуры фотовозбужденного слабосвязанного спинового состояния и ее соотнесения с наблюдаемой термоиндуцированной структурой слабосвязанного спинового состояния. Проведенные эксперименты свидетельствуют, что локальное окружение меди аналогично для случая термо- и фотогенерации, отличия структур проявляются лишь для периферирической группы заместителя нитроксильного радикала.

В целом работа оставляет благоприятное впечатление, тем не менее, можно высказать следующие **замечания** по работе:

1. В главе, посвященной литературному обзору, следовало бы большее внимание уделить практической значимости исследований в данной области и современным достижениям в применении соединений подобного типа.
2. В экспериментальной главе обсуждаются различные источники света, используемые для фотогенерации возбужденного состояния, однако нигде не обсуждается, с чем связан выбор того или иного источника.
3. В третьей главе при использовании формулы зависимости уширения линии ЭПР сигнала от ориентации для одномерного магнетика следовало бы не ограничиваться лишь ссылкой, а подробнее объяснить происхождение такой степенной зависимости (4/3).
4. В четвертой главе на основании теоретического рассмотрения экспериментальных данных постулируется увеличение внутрицепочечного обменного механизма, однако обсуждения причин этого эффекта не приводится.
5. В работе также содержится некоторое количество опечаток, незначительное для данного объема текста.

Однако указанные недостатки и замечания существенно не влияют на понимание полученных в работе результатов и не умаляют достоинств диссертации. В целом работу можно оценить высоко. Проведено актуальное исследование, обладающее не только *научной ценностью* с точки зрения фундаментальной химической физики, но и *практической значимостью* в свете потенциального использования подобных соединений как квантовых элементов памяти, молекулярных переключателей и т.д. Текст автореферата отвечает результатам, изложенным в диссертации.

Наиболее важные результаты, свидетельствующие о несомненной *научной новизне* диссертации, включают в себя исследование макроскопической топологии обменных взаимодействий, исследования возможности управления обменными взаимодействиями с помощью варьирования структуры нитроксильного радикала, установление структуры фотовозбужденного состояния.

*Достоверность результатов и обоснованность выводов*, полученных в данной диссертации, не вызывают сомнения и подтверждаются как согласием экспериментальных и теоретических данных с имеющимися литературными данными, так и *апробацией работы* – результаты опубликованы в четырех статьях в ведущих международных журналах по химической физике и неоднократно докладывались на различных международных симпозиумах и конференциях.

Считаю, что диссертация И. Ю. Барской соответствует требованиям пункта №9 Положения ВАК о порядке присуждения степеней, утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а сама Ирина Юрьевна Барская заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

**Официальный оппонент:**

Д.ф.-м.н.  / Гришин Юрий Акимович /

Группа экспериментальных методов и аппаратуры

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Российская Федерация, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3

Телефон: 7(383) 330-91-50

Сайт: <http://www.kinetics.nsc.ru>

E-mail: [grishin@kinetics.nsc.ru](mailto:grishin@kinetics.nsc.ru)

Подпись Ю. А. Гришина заверяю,

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН



 / Н.А. Какуткина /

(подпись)

(расшифровка)