

Отзыв

официального оппонента на диссертацию **Новикова Валентина Владимировича** «МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия

Диссертационная работа Новикова Валентина Владимировича посвящена решению актуальной научной проблемы – разработке методов синтеза новых перспективных материалов, обладающих магнитной бистабильностью, и определения их магнитных свойств. В качестве таких материалов в работе предлагается использоваться клеточные комплексы с инкапсулированным переходным металлом, а именно, ионом кобальта (II). Практическая значимость результатов данной работы несомненна ввиду постоянно растущего интереса к молекулярным магнетикам – перспективным материалам для спинтроники, позволяющим использовать изолированные молекулы в качестве ячеек магниторезистивной компьютерной памяти. Кроме того, развитие новых подходов к синтезу молекулярных магнетиков может найти приложения в области квантовых вычислений, создания чувствительных сенсоров и т.д. В связи с этим, работа В. В. Новикова, посвященная развитию новых подходов к синтезу молекулярных магнетиков и определению их магнитных свойств, имеет высокую актуальность и научно-практическую значимость.

В работе В. В. Новикова получен целый ряд оригинальных научных результатов.

Разработаны и реализованы подходы для создания клеточных комплексов кобальта(II). Такие комплексы перспективны в свете проблемы создания новых мономолекулярных магнетиков (МММ), благодаря наличию в системе двух устойчивых спиновых состояний, которые обеспечивают требуемую магнитную «бистабильность» системы. Кроме того, в работе отмечена химическая устойчивость данных материалов и относительная простота их получения и функционализации. Для указанного типа соединений получены значительные величины магнитной анизотропии и эффективного барьера перемагничивания. Автору работы удалось определить основные параметры инкапсулирующих лигандов в исследуемых МММ (клеточных комплексах кобальта(II)), которые позволяют стабилизировать нужное спиновое состояние иона кобальта(II). Показано, что полученные клеточные комплексы кобальта(II) действительно являются перспективными магнитными материалами – для клатрохелатов кобальта(II) обнаружены спиновые переходы. Таким обра-

зом, соискателем разработаны подходы для рационального дизайна новых перспективных МММ.

Важной частью работы, непосредственно связанной с решением задачи создания новых МММ на основе клатрохелатов кобальта(II), является разработка новых подходов для определения свойств данных комплексов, а именно, параметров магнитной анизотропии и скоростей электронной спиновой релаксации. В данном аспекте работы также получены важные новые результаты.

Новиковым В. В. предложен оригинальный метод экспресс-оценки свойств магнитных материалов по данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Данный метод основан на определении температурной зависимости псевдоконтактного сдвига линий ЯМР за счет присутствия в системе парамагнитных частиц. Анализ результатов ЯМР позволяет определить параметры магнитной анизотропии МММ, а именно, параметры тензора расщепления в нулевом поле и параметры g-тензора. Данный метод не требует проведения дорогостоящих экспериментов при низких температурах и получения значительного количества изучаемого вещества (равно как и высокой степени его очистки, необходимости его кристаллизации и т.д.), кроме того, он применим в случае МММ с большим отрицательным значением D (параметр расщепления в нулевом поле), т.е. когда регистрация ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) переходов для МММ в основном состоянии невозможна. Таким образом, разработан простой и эффективный подход для скрининга парамагнитных комплексов, позволяющий быстро и достоверно определить основные параметры, определяющие свойства МММ. Метод прошел хорошую апробацию и был дополнительно скорректирован с учетом диамагнитного и контактного вклада в наблюдаемую величину химического сдвига.

Помимо развития новых ЯМР методов для изучения свойств МММ В. В. Новиковым предложен метод ЭПР спектроскопии «термически возбужденных» состояний МММ с высокой отрицательной магнитной анизотропией. Традиционно такие МММ считались непригодными для ЭПР исследований, однако в работе показано, что при повышении температуры в таких системах появляется сигнал ЭПР: дана интерпретация полученным спектрам ЭПР, позволившая разработать метод определения параметров расщепления в нулевом поле.

Развитие спектроскопических подходов для изучения МММ позволило добиться значительного прогресса в создании новых МММ за счет направленного синтеза новых МММ с большими барьерами перемагничивания. Благодаря этому (с использованием данных спектроскопии ЯМР и ЭПР) исследовано влияние природы функционализирующего заместителя на магнитные свойства МММ на основе клатрохелатов кобальта(II), что

позволило сформулировать основные принципы рационального дизайна таких комплексов. Детально изучены особенности спинового перехода в исследуемых МММ, обнаружена отрицательная кооперативность в гексагалогеноклатрохелатах кобальта(II). Изучено влияние слабых межмолекулярных взаимодействий на параметры температурно-индуцированных спиновых переходов в данном классе соединений.

Для гексагалогеноклатрохелатов кобальта(II) определены значительные величины анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi$, заметно превосходящие таковые для известных ранее комплексов кобальта(II). Анализ температурной зависимости $\Delta\chi$ позволил установить, что в комплексах данного типа энергия расщепления в нулевом поле отрицательна и достигает больших значений (именно этот факт делает невозможным наблюдение эффекта ЭПР). Проведено исследование клатрохелатов кобальта(II) в тригонально-призматическом окружении. Для таких систем получены значительные парамагнитные сдвиги сигналов в спектрах ЯМР (обусловленными значительными величинами $\Delta\chi$) и большие отрицательные значения энергии расщепления в нулевом поле, рекордные для комплексов кобальта(II) на момент публикации. Эксперименты по магнитометрии выявили поведение, характерное для МММ, для данных систем. Эксперименты по ас-магнитометрии позволили охарактеризовать спиновую динамику и электронную спиновую релаксацию в комплексах, обусловленную несколькими механизмами (квантовое туннелирование намагниченности, прямой, Орбаховский и Рамановский процессы). Ярким результатом данной части работы является установление влияния конформационного полиморфизма на свойства МММ.

Всем основным результатам работы дана четкая интерпретация. Диссертация написано ясным языком, В. В. Новиков хорошо знает текущее состояние исследований в области молекулярного магнетизма. Соискатель продемонстрировал высокую квалификацию в области координационной химии и умелое владение широким арсеналом различных методов физико-химических исследований (спектроскопия ЯМР и ЭПР, магнитометрия, квантовая химия и др.), которые успешно применялись для изучения МММ. Все это убеждает в достоверности полученных результатов.

По диссертации имеется ряд критических замечаний:

(1) В литературном обзоре диссертации имеется ряд неточностей в формулировках (например, «уменьшение вероятности туннелирования с ростом потенциального барьера и размера частицы», лучше звучит «с ростом высоты потенциального барьера», также неясно, что понимается под размером частицы, геометрический размер или масса), опечаток, жаргонизмов (например, «химическое давление», «приложение поля приведет к *вырожденности* по энергии уровней») и калек с английского языка (например, «общий спин»

вместо «полный спин»; «процесс становится эффективней при повышенных температурах» в место «при повышении температуры»). При этом остальные главы диссертации практически свободны от данных недостатков.

(2) В ряде случаев автор излишне краток при изложении результатов и их обсуждении. Это касается, например, рис. 58: как были получены данные по $\Delta\chi$, по результатам ЯМР исследований либо же другим способом? На рис. 85 приводится спектр ЯМР необычного вида (спектр содержит широкие линии ЯМР), который никак не комментируется. Кроме того, соискатель необоснованно краток при изложении экспериментальной части работы, которая фактически умещается на четырех страницах.

(3) При обсуждении спектров ЯМР парамагнитных соединений не приводится обсуждение методов отнесения сигналов в спектрах, например, на рис. 110-115. Несмотря на то, что в большинстве случаев методы отнесения сигналов основываются на применении ряда стандартных приемов, такое обсуждение представляется важным для проведения исследований и корректной интерпретации полученных результатов.

(4) В тексте диссертации (в отличие от текста автореферата) в недостаточной мере отражен авторский вклад: не указан вклад других исследователей в синтез комплексов кобальта, квантовохимические расчеты и магнитохимические измерения.

Данные замечания никоим образом не влияют на общую положительную оценку работы и научного уровня ее автора, В. В. Новикова. Работа прошла хорошую апробацию на значительном количестве представительных форумов научной общественности, результаты диссертации опубликованы в журналах, имеющих высокий научный статус. Работы В. В. Новикова хорошо известны российским и зарубежным ученым, специалистам в области молекулярного магнетизма и спектроскопии магнитного резонанса. Автореферат соответствует основным выводам и идеям диссертации.

Диссертация В. В. Новикова представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, в которой решена крупная научная проблема, связанная с созданием новых магнитных материалов и определением их свойств. Получены новые МММ на основе кобальта(II) с рекордными характеристиками. Разработан инструментальный метод для определения магнитных свойств таких комплексов. Научной новизна, актуальность и научно-практическая значимость полученных результатов не вызывает сомнений.

Все вышеизложенное дает основание утверждать, что представленная диссертация соответствует пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 с изменениями от 21.04.2016 №335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Но-

виков Валентин Владимирович заслуживает присуждения ему искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

4 мая 2018 года

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник МТЦ СО РАН
д.ф.-м.н., проф. РАН



К. Л. Иванов

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, За

Эл. почта: ivanov@tomo.nsc.ru

Тел. +7 (383)330-88-68

Подпись К. Л. Иванова заверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН



Г.В. Романенко

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Новикова Валентина Владимировича** «МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия

Фамилия Имя Отчество	Иванов Константин Львович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва
Ученая степень и отрасль науки	д.ф.-м.н., химическая физика
Почетное звание	профессор РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а
Телефон	
Адрес электронной почты	
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p><u>K. L. Ivanov</u>, A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth, R. Kaptein. «The role of level anti-crossings in nuclear spin hyperpolarization», <i>Prog. NMR Spectrosc.</i>, 81, 1-36 (2014) DOI: 10.1016/j.pnmrs.2014.06.001.</p> <p>A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, N. N. Lukzen, <u>K. L. Ivanov</u>, H.-M. Vieth. «Highly efficient polarization of spin-1/2 insensitive NMR nuclei by adiabatic passage through level anti-crossings», <i>J. Phys. Chem. Lett.</i>, 5, 3421-3426 (2014) DOI: 10.1021/jz501754j.</p> <p>D. Mance, P. Gast, M. Huber, M. Baldus, <u>K. L. Ivanov</u>. «The magnetic field dependence of cross-effect dynamic nuclear polarization under Magic Angle Spinning», <i>J. Chem. Phys.</i>, 142, 234201 (2015) DOI: 10.1063/1.4922219.</p> <p>D. V. Sosnovsky, G. Jeschke, J. Matysik, H.-M. Vieth, <u>K. L. Ivanov</u>. «Level crossing analysis of chemically induced dynamic nuclear polarization: towards a common description of liquid-</p>

state and solid-state cases», *J. Chem. Phys.*, **144**, 144202 (2016) DOI: 10.1063/1.4945341.

A. S. Kiryutin, A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth, K. L. Ivanov. «Nuclear spin singlet order selection by adiabatically ramped RF-fields» *J. Phys. Chem. B*, **120**, 11978-11986 (2016) DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08879

K. L. Ivanov, A. Wagenpfahl, C. Deibel, J. Matysik. «Spin-chemistry concepts for spintronics scientists», *Beilstein J. Nanotech.*, **8**, 1427-1445 (2017) DOI:10.3762/bjnano.8.143

P. Gast, D. Mance, M. Baldus, K. L. Ivanov, M. Huber. «Characterization of the Biradical AMUPol, a Polarizing Agent for Dynamic Nuclear Polarization, with Electron Paramagnetic Resonance at 9.95 and 275 GHz», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 3777-3781 (2017) DOI: 10.1039/c6cp05864g

S. Pylaeva, K. L. Ivanov, M. Baldus, H. Elgabarty, D. Sebastiani. «The Molecular Mechanism of Overhauser-DNP in Insulating Solids», *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 2137-2142 (2017) DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00561

S. Paul, A. S. Kiryutin, J. Guo, K. L. Ivanov, J. Matysik, A. V. Yurkovskaya, X. Wang. «Magnetic field effect in natural cryptochrome explored with model compound», *Sci. Rep.*, **7**, 11892 (2017) DOI: 10.1038/s41598-017-10356-4

S. V. Anishchik, K. L. Ivanov. «Sensitive detection of level anti-crossing spectra of nitrogen-vacancy centers in diamond», *Phys. Rev. B*, **96**, 115142 (2017) DOI: 10.1103/PhysRevB.00.005100

D. Guarin, S. Marhabaie, A. Rosso, D. Abergel, G. Bodenhausen, K. L. Ivanov, D. Kuzbach. «Elucidating DNP Mechanisms via the Cross Talk between Spin Reservoirs», *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 5531-5536 (2017) DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b02233

B. A. Rodin, A. S. Kiryutin, A. V. Yurkovskaya, K. L. Ivanov, S. Yamamoto, K. Sato, T. Takui. «Using optimal control methods with constraints to generate singlet states in NMR», *J. Magn. Reson.*, **291**, 14-22 (2018) DOI: 10.1016/j.jmr.2018.03.005

Ученый секретарь

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института

«Международный томографический центр»

Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

Доктор химических наук



Г.В. Романенко