

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
неорганической химии им. А.В.

Барского отделения
Российской академии наук, член-
корреспондент РАН

 В.П. Федин

11 сентября 2015 г.



ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской
академии наук 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 последние несколько десятилетий во многих ведущих научных группах мира интенсивно ведутся работы по созданию молекулярных магнетиков, магнитными свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий: светом, температурой, давлением, магнитным и электрическим полем. Такие соединения востребованы в спинтронике, для квантовых компьютеров в качестве элементов памяти, различного рода наноразмерных сенсоров и т.д. Как правило, для этих целей синтезируются координационные соединения ионов переходных металлов с органическими лигандами. Изменение спинового состояния ионов переходных металлов в соединениях такого класса при внешних воздействиях, как правило, определяется изменением симметрии и величины кристаллического поля, обусловленных фазовыми переходами. В свою очередь, изменение параметров кристаллической решетки приводит к необратимому разрушению кристаллов этих соединений. Соединения, обладающие свойствами изменения спинового состояния d- ионов при воздействии температуры, света и магнитных полей относятся к классу спин-кроссоверных. В Томографическом центре СО РАН много лет ведутся работы по созданию молекулярных магнетиков на основе координационных соединений меди с нитроксильными лигандами. И последние достижения в этом направлении связаны с синтезом полимерно-цепочечных соединений $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{R}}\}_n$, содержащих двух и трех- спиновые обменные кластеры меди и

нитроксильных лигандов L^R , Такие полимерные структуры способны обратимо изменять спиновое состояние без разрушения кристаллической структуры при изменении температуры и фотовозбуждении. Поэтому диссертационная работа Барской Ирины Юрьевны, посвященная исследованию термо- и фотоиндуцированных магнитных аномалий в молекулярных магнетиках на основе координационных соединений ионов меди и нитроксильных радикалов методом ЭПР, является своевременной и актуальной.

В диссертационной работе И.Ю. Барской решались следующие задачи:

1. Исследование макроскопической топологии магнитных цепей в соединениях $Cu(hfac)_2L^R$.
2. Изучение межкластерных (межцепочечных) обменных взаимодействий и возможностей управления ими посредством химической модификации лигандов в соединениях $Cu(hfac)_2L^R$.
3. Установление особенностей фотопереключения и релаксации в соединениях семейства $Cu(hfac)_2L^R$ с трет-бутилпиразолил-нитроксильными лигандами.
4. Исследование возможности фотогенерации термически-недостижимого метастабильного состояния $Cu(hfac)_2L^R$ и характеристика его свойств.
5. Исследование структуры фотоиндуцированного метастабильного состояния в соединениях типа $Cu(hfac)_2L^R$.

Диссертация изложена на 167 страницах и состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 177 источников. Диссертация хорошо оформлена, содержит 44 рисунка и 5 таблиц.

Первая глава посвящена литературному обзору современного состояния исследований классических и неклассических кроссоверов, являющихся молекулярными магнетиками со спиновыми переходами. В этой главе особое внимание уделено описанию механизма температурного изменения спинового состояния ионов переходных металлов в структуре классических кроссоверов и обосновываются методы исследования свойств таких классов соединений. В отличие от классических кроссоверов на основе комплексов железа и кобальта для комплексных соединений ионов меди с нитроксильными лигандами высокоспиновые состояния реализуются за счет обменного взаимодействия между ионами меди и нитроксильными радикалами. Как правило, неклассические кроссоверы имеют полимерно-цепочечную структуру, в которой реализуются состояния как с электронным спином $S=3/2$, так и с $S=1$. В литературном обзоре дается детальный анализ системы уровней и спинового состояния для случаев обменных триад и двух обменно связанных центров (нитроксильный радикал и ион Cu^{2+}) с позиций изменения направления Ян-Теллеровского искажения в координации ионов меди, что в свою очередь приводит к изменению обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. На основе предполагаемых моделей строения полимерных цепочек, содержащих одиночные ионы Cu^{2+} , обменно связанные пары ионов Cu^{2+} и нитроксильных радикалов и обменные триады, рассматриваются возможности получения структурной информации и природы наблюдаемых магнитных аномалий методами ЭПР и магнитной восприимчивости.

Особенный интерес для практических приложений представляет обнаруженный эффект переключения состояния обменных триад при импульсном фотовозбуждении. Кроме этого в обзорной главе рассматриваются возможности ИК спектроскопии и РСА при исследовании данного класса соединений и анализ данных этих методов для известных неклассических кроссоверов.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования и пробоподготовке для измерения магнитной восприимчивости, РСА, ЭПР и ИК-спектроскопии. Кроме того в этой главе приводятся характеристики приборов, на которых проводились исследования неклассических кроссоверов на основе полимерно-цепочечных структур, содержащих координационные соединения ионов Cu^{2+} с нитроксильными радикалами, синтезированных в Томографическом центре СО РАН

Глава 3 посвящена исследованию топологии магнитных цепей в полимерно-цепочечных молекулярных магнетиках семейства $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}\}_i$. Как показали предыдущие исследования методом РСА молекулярных магнетиков семейства $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}\}_i$ направления роста полимерных цепей и магнитных цепей не совпадают. Поскольку такие исследования достаточно трудоемки, диссертант теоретически обосновал возможность определения направления магнитных цепей из уширения обменной линии учитывая тот факт, что межцепочечное обменное взаимодействие намного больше внутри цепочечного. Автор провел экспериментальные исследования угловой зависимости ширины обменной линии ЭПР для целого ряда молекулярных магнетиков, из которых следует, что практически для всех исследуемых соединений в структуре кристаллов выделяется одно направление магнитных цепей, несовпадающее с направлением полимеризации цепей.

В четвертой главе изучалось влияние модификации лиганда, содержащего нитроксильный радикал, на проявление межцепочечного и внутрицепочечного обменного взаимодействия в спектрах ЭПР. Модификация лиганда проводилась целенаправленно с учетом увеличения расстояния между нитроксильными радикалами соседних полимерных цепей. В ряду изменения функциональных групп нитроксильного лиганда $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ наряду с уменьшением межцепочечного обменного взаимодействия наблюдается увеличение внутрицепочечного обменного взаимодействия, включающего обмен между одиночными ионами Cu^{2+} и спиновыми триадами. Наблюдаемые эффекты в спектрах ЭПР хорошо описываются теоретическими расчетами с использованием модифицированных уравнений Блоха.

В главе 5 рассматривается возможность получения соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с более низким коэффициентом экстинкции, сложность использования свойства фотопереключения спиновых состояний при фотовозбуждении для которых является их высокая оптическая плотность. Вполне оправданным подходом, которым воспользовался диссертант, явился выбор нитроксильного модифицированного радикала с большей оптической прозрачностью в области 400 – 700 нм, т.е. в области длин волн возбуждения, при которых наблюдается эффект фотопереключения спиновых состояний. Таким кандидатом был выбран трет-бутилпиразолил-нитроксильный радикал. Но, как и для

случая кристаллов с высокой оптической плотностью, кристалл данного соединения при фотовозбуждении разрушался, образуя на подложке поликристаллическую пленку. Минимизация объема фрагментов кристаллов привела к более быстрому переключению спиновых состояний.

В главе 6 приводятся результаты исследования полимерно цепочечного соединения $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}\}_i$, для которого не обнаружен завершённый термически индуцированный спиновый переход из сильносвязанного состояния в слабосвязанное. Вместе с тем оказалось, что такой переход возможно сделать при фотовозбуждении. Во избежание неоднородности поглощения света в кристаллах $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}\}_i$ и для увеличения их стабильности диссертант инкорпорировал микрокристаллы в матрицу ПВХ. В результате удалось показать, что фотопереключение реализуется во всем температурном интервале от 2 до 350 К. Это в перспективе может позволить использовать подобные соединения в качестве быстрых спиновых переключателей при комнатных температурах в молекулярных квантовых устройствах.

В седьмой главе методом ИК спектроскопии впервые продемонстрирована возможность изучения структуры соединений $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}\}_i$ при фотопереключениях спинового состояния. Изучены особенности релаксации фотовозбужденного WS слабосвязанного состояния в сильносвязанное SS спиновое состояние при температурах выше и ниже спинового перехода. Автором показано, что в результате спинового перехода претерпевает перестройка локального окружения ионов меди, а геометрия периферии остается неизменной.

К наиболее важным результатам, которые определяют научную новизну диссертации, следует отнести следующие.

1. Разработана методика определения направления магнитных цепей из угловой зависимости уширения обменной линии ЭПР, используя которую изучена топология межкластерных обменных взаимодействий в семействе полимерно-цепочечных соединений $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_i$. На основании этих исследований показано, что для сильных обменных взаимодействий имеет место одномерное макроскопическое магнитное поведение.
2. Установлено, что модификация лиганда существенна для реализации обменных взаимодействий и может приводить к подавлению межцепочечных обменных взаимодействий и увеличению межкластерных внутрицепочечных обменных взаимодействий.
3. Исследованы преимущества нового подхода к синтезу молекулярных магнетиков $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}\}_i$ в прозрачной в видимом диапазоне полимерной матрице. В частности, изучено влияние полимерной матрицы на магнитные свойства соединения и эффективность фото облучения.
4. Продемонстрирована возможность на примере $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}\}_i$ фотогенерации термонедостижимого состояния для полимерно-цепочечных структур. Кроме того,

впервые изучена структура фотовозбужденного метастабильного состояния в серии соединений $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}\}_i$.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обусловлена привлечением широкого спектра современных физических методов (ЭПР, РСА, ИК, измерение магнитной восприимчивости), результаты которых дополняют и не противоречат друг другу. Для интерпретации экспериментальных результатов использовалось теоретическое моделирование в среде Matlab на основе пакета программ Easyspin. Выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнений.

Практическая значимость полученных результатов.

Задачи, которые решались в рамках рецензируемой диссертационной работы, напрямую связаны с вопросами практических приложений молекулярных магнетиков со спиновыми переходами на основе полимерноцепочечных соединений меди(II) с нитроксильными радикалами. К числу результатов имеющих практическую значимость относится разработанная методика диагностики направленности магнитных цепей в структуре полимерно цепочечных соединений меди с нитроксильными радикалами. Важное значение для спинтроники и других квантовых приложений этих соединений имеют полученные результаты по фотостимулированному переключению спиновых состояний в широком интервале температур, данные по релаксации фотовозбужденных состояний, а также способы реализации пленочных структур путем внедрения микрокристаллов $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}\}_i$ в полимерную матрицу.

Полученные результаты представляют интерес для химических факультетов МГУ, НГУ, ЛГУ для обучения студентов, могут служить основой для синтеза новых классов молекулярных магнетиков со спиновыми переходами и представляют интерес для ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, НИОХ СО РАН, Института химической физики, г. Москва, ИХТТ СО РАН, ИК СО РАН, ИХТ СО РАН и других химических институтов и предприятий, занимающихся синтезом и исследованием молекулярных магнетиков и их практическими приложениями.

В целом диссертация Ирины Юрьевны Барской хорошо оформлена, читается легко, доказательства предлагаемых моделей основаны на результатах целого ряда современных физических методов исследования.

Замечания:

1. Несмотря на прекрасный обзор литературы, в конце главы не сделано заключения о том, каковы перспективы развития направления молекулярных магнетиков на основе полимерно-цепочечных соединений $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}\}_i$, какие проблемы нужно решить и какое место в этой области занимают исследования диссертанта. Частично на это дают ответ те задачи, которые перечислены во введении диссертации, и введениях к каждой главе диссертации.

2. Непонятно обозначение Cu_2 для изолированного иона меди с $S=1/2$, которое используется на страницах 42 и 90. Что означает двойка: положение в структуре или валентное состояние?

3. В диссертации исследуются и обсуждаются полимерно-цепочечные структуры, но в тексте диссертации они почему то обозначены как мономерные соединения. Следовало бы их обозначать как $\{Cu(hfac)_2L^R\}_i$.

4. По всему тексту диссертации обсуждаются межкластерные и межцепочечные обменные взаимодействия и проводятся расчеты обменного взаимодействия в каждом конкретном случае с помощью модифицированных уравнений Блоха. Но нигде не оговаривается, какой тип обменного взаимодействия закладывался в расчеты, прямой или косвенный обмен. По иллюстрациям диссертации (стр. 50, 80) межкластерный внутрицепочечный обмен носит характер косвенного обмена, а межцепочечный обмен включает в себя как прямой обмен между нитроксильными радикалами соседних полимерных цепочек, зависящий от расстояния между нитроксильными группами, так и косвенный, обусловленный особенностями перекрывания орбиталей в структуре функциональных групп между ионами меди и нитроксильными радикалами.

Отмеченные замечания не влияют на высокую оценку результатов диссертационной работы. Диссертационная работа И.Ю. Барской представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему. Решен ряд задач, результаты которых расширили знания об особенностях магнитных взаимодействий в структуре молекулярных магнетиков со спиновыми переходами на основе полимерноцепочечных соединений меди с нитроксильными радикалами. И как следствие наметили перспективы использования этого класса соединений в различных практических приложениях.

Диссертационная работа апробирована на большом количестве российских и международных конференций. Результаты диссертации опубликованы в четырех статьях в высоко рейтинговых журналах, входящих в список рекомендованных ВАК. Текст автореферата отвечает результатам, изложенным в диссертации и публикациях.

Личный вклад автора диссертации заключается в том, что весь объем экспериментальных данных по ЭПР и ИК спектроскопии и их интерпретация выполнены им лично. Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения.

Диссертационная работа 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.

Доклад И.Ю. Барской по материалам диссертации заслушан на семинаре отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СОРАН и проведено обсуждение отзыва ведущей организации. Протокол № 9 от 07.09.2015.

Текст отзыва составил:

Заведующий лабораторией физико-химических методов исследования газовых сред
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
неорганической химии им. А.В. Николаева СОРАН,

доктор физико-математических наук

Надолинный Владимир Акимович



21.09.2015

Почтовый адрес: 630091

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СОРАН

e-mail: spectr@nmc.nsc.ru

Новосибирск, проспект Лаврентьева, д.3.

им. А.В. Николаева СО РАН

т. (383) 3309515



"21" 09 2015 г.