

Отзыв

на автореферат диссертации **Горбунова Дмитрия Евгеньевича** «Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и комплексов меди с ними», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность диссертационной работы обусловлена тем, что она посвящена теоретическому изучению ряда новых органических радикалов и дирадикалов, имеющих непосредственное отношение к проблеме создания новых органических магнитных материалов, которые, в свою очередь, широко востребованы во многих современных технологиях.

Выполненная работа представляет собой блестящий пример использования современных методов квантовой химии для решения задач, связанных с важными практическими исследованиями, и плодотворного сотрудничества теоретиков и экспериментаторов.

Так, при помощи проведенных в работе расчетов было установлено, что в кристаллах тетразолил- и имидазолил-замещенных нитронил-нитроксильных радикалов магнитными мотивами являются цепочки с антиферромагнитным взаимодействием между радикалами соседних цепей. Также были выяснены механизмы ферромагнитного взаимодействия в них.

На основе расчетов внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий для кристаллических образцов двух дирадикалов смешанного типа с вердазильным и нитронил-нитроксильным фрагментами впервые обнаружен одномерный магнитный мотив с цепочками ферромагнитно-связанных дирадикалов с основным триплетным состоянием.

Для извлечения параметров спин-гамильтониана из экспериментальных данных о температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов использовалось специально разработанное диссертантом программное обеспечение. Сам анализ экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости проводился автором при помощи высокоточных квантовохимических расчетов.

В теоретическом плане работа представляет значительную методическую ценность, так как в ней проводились расчеты ряда достаточно сложных для воспроизведения свойств, таких как g -тензоры, тензоры и константы СТВ, тензоры расщепления в нулевом поле парамагнитных частиц и параметры изотропного обменного взаимодействия между ними. При этом применялись как методы на основе теории функционала плотности (DFT), так и более строгие многоконфигурационные подходы, использующие метод CASSCF с различными активными пространствами и учетом динамической электронной корреляции методом NEVPT2.

Одним из важных результатов здесь является то, что в ряде случаев использование многоконфигурационных методов является, как установлено в работе, кри-

тически важным для правильного определения магнитных мотивов и корректного анализа магнитных свойств. Это хорошо демонстрируют проведенные расчеты синглет-триплетных расщеплений в дирадикалах с сопряженными мостиковыми группами (типа disjoint), в которых корректное предсказание параметров J оказывается возможным только на уровне метода CASSCF с большим активным пространством и учетом динамической электронной корреляции. Расчеты в рамках более простого метода DFT при этом приводят к неправильному знаку параметра J и превышению его абсолютной величины в несколько раз.

Диссертационная работа Д.Е. Горбунова представляет собой выполненное на высоком профессиональном уровне цельное научное исследование, имеющее значение для решения проблемы создания новых органических магнитных материалов и вносящее вклад в развитие теоретической методики их исследования. Результаты работы опубликованы в 7 статьях в журналах из списка ВАК с высоким рейтингом, включая престижный журнал *Angewandte Chemie International Edition*. Работа полностью соответствует специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний веществ и удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Автор работы, Горбунов Дмитрий Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по этой специальности.

Ведущий научный сотрудник лаборатории неперделельных гетероатомных соединений, доктор химических наук, профессор РАН

Трофимов
Александр Борисович

6 декабря 2021 г.

ФГБУН «Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского» СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1
Телефон +7-902-513-89-54
E-mail: abtrof@mail.ru

Подпись А.Б. Трофимова заверяю
Ученый секретарь ФГБУН «Иркутский
институт химии им. А.Е. Фаворского»
СО РАН, кандидат химических наук



Комарова
Татьяна Николаевна