

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Горбунова Дмитрия Евгеньевича «Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и комплексов меди с ними»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа, выполненная Горбуновым Дмитрием Евгеньевичем, представляет собой фундаментальное исследование в области химической физики. В работе исследуются магнитные свойства радикалов, дирадикалов и комплексов дирадикалов с катионами меди, представляющих интерес как строительные блоки для магнитных материалов на основе органических и металл-органических соединений.

Данные, полученные экспериментальными методами изучения магнитных материалов, сложны для интерпретации, поскольку представляют собой некоторую интегральную кривую или величину, вычленив из которой вклады отдельных магнитных взаимодействий может быть трудно или вообще невозможно. В этом случае можно привлекать современные квантовохимические методы, которые позволяют качественно и в некоторых случаях количественно описать магнитные обменные взаимодействия, возникающие на молекулярном уровне. При этом из-за разнообразия квантовохимических методов возникает вопрос выбора оптимального подхода для расчета магнитных соединений. В работе Горбунова Д.Е. не только приводятся результаты квантовохимических расчетов, математического моделирования и сопоставления с экспериментальными данными, но и, на основе анализа большого количества данных, делаются выводы о применимости теории функционала плотности и многоконфигурационных методов для описания нитронил-нитроксильных, и иминонитроксильных и вердазил-нитронил-нитроксильных соединений с открытой электронной оболочкой. Развитие подходов для расчетов органических соединений с открытой электронной оболочкой, активно изучающихся в настоящее время в связи с возможностью их применения при создании магнитных материалов, делает работу **актуальной** и обеспечивает её **практическую значимость**.

К наиболее важным **научными результатами** можно отнести: обнаружение одномерного магнитного мотива, состоящего из одномерных цепочек вердазил-нитронил-нитроксильных дирадикалов в триплетном состоянии, с ферромагнитным обменом внутри цепочек и антиферромагнитным между цепочками; рекомендации по применению квантовохимических методов для расчета систем с открытыми оболочками; характеристику, благодаря сопоставлению расчетных и экспериментальных данных, внутримолекулярных и межмолекулярных магнитных обменных взаимодействий для серии нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных соединений с открытой оболочкой. В работе

исследованы недавно синтезированные радикалы, дирадикалы и комплексы дирадикалов с катионами меди, что обеспечивают высокую степень **научной новизны**.

Диссертация общим объемом 113 страниц машинописного текста состоит из введения, четырех глав и списка цитируемой литературы. Работа содержит 53 рисунка, 17 таблиц и библиографию из 109 наименований.

Во **введении** автором обосновывается актуальность работы, ставится цель и формулируются задачи исследования.

В **первой главе** диссертации проведен анализ литературы по физико-химическим основам молекулярного магнетизма. В разделе 1.1 обсуждаются вопросы, связанные с измерением и описанием магнитных обменных взаимодействий, вводится понятие магнитного мотива. Дается историческая справка о развитии молекулярного магнетизма. В разделе 1.2 обсуждаются квантовохимические методы, используемые для расчетов магнитных свойств. Обосновывается необходимость использования многоконфигурационных методов для расчетов параметров обменных взаимодействий в некоторых соединениях.

Во **второй главе** достаточно подробно описаны методики, использованные для расчетов параметров обменного взаимодействия, спектров поглощения, параметров ЭПР. Приводится методика моделирования температурных зависимостей магнитной восприимчивости, в частности, кратко описывается алгоритм работы разработанной автором программы july.

Третья глава посвящена изложению и обсуждению результатов полученных в работе. Приводятся результаты расчета, анализа и сопоставления с экспериментом спектров ЭПР и параметров обменных взаимодействий для ряда радикалов и дирадикалов. Для некоторых соединений проводится моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости на основании расчетных данных, проводится сопоставление с экспериментальными данными. Для нитронил-нитроксильного радикала R4, проводится сопоставление расчетного и экспериментального спектра поглощения. Для вердазил-нитронил-нитроксильных дирадикалов DR12 и DR13 построены схемы, хорошо иллюстрирующие обменные взаимодействия в кристаллах указанных соединений. Также приводятся данные по исследованию обменных взаимодействий в комплексах дирадикалов с катионами Cu(II)

В **заключении** сформулированы **основные результаты и выводы**.

По работе есть ряд замечаний и вопросов:

1. В работе, для расчета параметров обменных взаимодействий, применяются многоконфигурационные методы, для которых неправильный выбор активного пространства

может привести к некорректным результатам. Предпринимались ли попытки применить методы автоматизированного выбора активного пространства, такие, например, как Unrestricted Natural Orbital (UNO) CASSCF?

2. Для расчета обменных взаимодействий в некоторых соединениях используется геометрия, полученная из данных рентгеноструктурного анализа. Из данных РСА положение большинства атомов определяется с хорошей точностью, однако, положение атомов водорода, как правило, определяется чисто геометрически. Поскольку обменные взаимодействия чувствительны к изменениям межатомных расстояний, оптимизация положений атомов водорода могла бы слегка улучшить результаты расчетов.

3. Автором диссертации разработана программа, моделирующая магнитную восприимчивость. Алгоритм ее работы кратко изложен в разделе 2.2. Однако, поскольку создание программы рассматривается как отдельное положение, выносимое на защиту, то ей следовало уделить больше внимания в диссертации. Например, описать какие данные нужно подавать на вход программе, какие данные получаются на выходе, описать методику работы с программой. Также желательно дать ссылки на то, каким образом можно получить исходный код или скомпилированный экземпляр.

4. Учитывая, что в работе активно применяется теория функционала плотности для расчета параметров обменных взаимодействий, предложение на стр 5 «Однако в ряде случаев, в том числе в задаче описания магнитных свойств вещества использование подхода ТФП представляется сомнительным, поскольку теория функционала плотности не позволяет правильным образом представить состояние с открытой электронной оболочкой» выглядит слишком категоричным.

5. В работе рассчитаны и сопоставлены с экспериментальными данными параметры ЭПР для большого количества радикалов и дирадикалов, однако не приведено ни одного спектра ЭПР, что значительно ухудшает восприятие этих данных.

Кроме того, в работе имеется ряд опечаток:

- На стр. 4 «Синтез и исследованием свойств».
- На стр. 63 «пи-пи взаимодействия» вместо π - π взаимодействия.
- На стр. 82 есть ссылка на раздел 4.1.2 отсутствующий в диссертации.
- Для обозначения радикалов используется буква R с числом (R_1, R_2, \dots), а для обозначения дирадикалов буквы DR с надстрочным индексом (DR^1, DR^2, \dots), что несколько смущает, поскольку может восприниматься как заряд.
- На рисунке 50, видимо, приведена не правильная схема дирадикала DR8, поскольку на схеме есть связь Cu-O вместо Cu-N.

Замечания к работе принципиального характера не имеют и не влияют на общую положительную оценку.

Автореферат отражает основное содержание диссертации. Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в международных изданиях и представлены на 7 российских и международных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа «*Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и комплексов меди с ними*» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426), а ее автор, Горбунов Дмитрий Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Рыжиков Максим Раисович

кандидат физико-математических наук

специальность 02.00.04 - физическая химия

старший научный сотрудник лаборатории Физической химии конденсированных сред

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

630090, Россия, г.Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3

Тел. +7(913) 201-50-23,

Электронная почта: ryzhikov@niic.nsc.ru

03.12.2021

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Рыжикова М.Р. заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН

Д.Х.Н.

03.12.2021



О.А. Герасько