

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПОНЕНТА**

**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

### **Актуальность темы диссертации**

Стабильные органические радикалы и полирадикалы могут использоваться в качестве строительных блоков новых материалов, обладающих интересными магнитными свойствами, наряду с широким спектром свойств, характерных для органических материалов. Магнитные свойства вещества определяются характером взаимодействий между отдельными магнитными центрами, при этом прямое измерение характеристик таких взаимодействий оказывается невозможным. Информацию об обменных взаимодействиях между отдельными магнитными центрами пытаются извлекать из магнитных свойств макрообъектов, поэтому в исследовании магнитно-активных материалов большое значение имеет квантово-химический анализ взаимодействий на молекулярном уровне и теоретическое моделирование магнитных свойств макрообъектов. Благодаря бурному развитию вычислительной техники и разработке высокоточных методов и подходов, квантово-химические расчеты становятся важным инструментом исследования, в том числе в области молекулярного магнетизма. Следует также отметить, что использование металл-радикального подхода привело недавно к созданию легкого и дешевого ферромагнетика на основе комплексов хрома с анион-радикалами с магнитными свойствами на уровне лучших металлических ферромагнетиков (*Science*, 2020, 370, 587). В этой связи данное исследование, посвященное теоретическому анализу магнитных свойств молекулярных поликристаллических материалов на основе органических радикалов, дирадикалов и комплексов меди(II) с ними, несомненно является актуальным.

### **Основные результаты и их новизна**

В ходе выполнения диссертационного исследования Д.Е. Горбуновым получен ряд новых важных результатов. Для кристаллов серии новых радикалов и дирадикалов, синтезированных в лаборатории проф. Е.В. Третьякова, установлены на основании квантово-химических расчетов и подтверждены моделированием магнитные мотивы. В частности, впервые описан магнитный мотив из цепочек ферромагнитно-связанных дирадикалов с триплетным основным состоянием. Кроме того, на основании расчетных данных объяснено формирование цепочек ферромагнитно-связанных имидазол- и тетразол-замещенных нитронил-нитроксильных радикалов. Анализ большого массива расчетных данных, полученных Д.Е. Горбуновым, показал, что широко

используемый в литературе подход неограниченной теории функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT) может приводить к существенным погрешностям (вплоть до неверного знака параметра изотропного обмена  $J$ ) при описании внутримолекулярного обменного взаимодействия в дирадикалах типа dis-joint.

### **Теоретическая и практическая значимость основных результатов**

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что показаны ограничения в одних случаях и подтверждена правомерность применения в других широко используемых квантово-химических методов расчета параметров спин-гамильтонианов для радикалов, дирадикалов и комплексов меди(II) на их основе. Для описания внутримолекулярного изотропного обмена в дирадикалах предложено использовать высокоуровневый метод CASSCF с достаточно большим активным пространством и учетом электронной корреляции, а параметры межмолекулярных обменных взаимодействий рассчитывать малозатратным методом BS-DFT. Программа july, созданная диссертантом для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов, может быть применена для анализа магнитных свойств широкого класса магнитно-активных соединений.

### **Обоснованность и достоверность научных положений и выводов**

Обоснованность и достоверность результатов, полученных в работе Д.Е. Горбунова, обусловлены квалифицированным использованием современных методов теоретического исследования, а также проведением тестирования точности проводимых расчетов. Кроме того, в работе приведены литературные данные, сопоставление и корреляция с которыми также свидетельствуют о достоверности полученных результатов. Научные положения, выносимые на защиту, полностью отражают результаты исследования. Выводы сформулированы достаточно четко и вытекают из содержания работы.

### **Основное содержание работы**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 113 страницах, содержит 53 рисунка и 17 таблиц. Библиографический список включает 109 источников.

**Глава 1** представляет собой обзор литературы по теме диссертации и состоит из двух разделов, касающихся, соответственно, области молекулярного магнетизма и методов квантовой химии. Первый раздел состоит из двух подразделов: подраздел 1.1.1 посвящен рассмотрению физических основ молекулярного магнетизма, в то время как подраздел 1.1.2 –

хронологическому изложению попыток получения высокоспиновых молекулярных магнетиков на основе полирадикалов.

**Глава 2** посвящена подробному изложению методик проведенных диссертантом квантово-химических расчетов и теоретического анализа экспериментальных данных. В разделе 2.1 описаны методы расчета спектров электронного поглощения и параметров спин-гамильтонианов (констант сверхтонкого взаимодействия, гироманнитных тензоров и тензоров расщепления в нулевом поле, а также скалярных параметров изотропного обмена). Раздел 2.2 посвящен использованному подходу к описанию температурной зависимости магнитной восприимчивости макроскопических образцов молекулярных магнетиков, отдельные магнитные центры которых связаны обменными взаимодействиями. Описан алгоритм программы `july`, созданной диссертантом для анализа экспериментальных данных и извлечения параметров спин-гамильтониана методом нелинейной регрессии.

**Глава 3** посвящена изложению и обсуждению полученных диссертантом результатов теоретического исследования магнитных свойств серии новых радикалов, дирадикалов и комплексов меди(II) с ними. Материал этой главы сгруппирован в три раздела по типам объектов исследования.

**Раздел 3.1**, посвященный магнитным свойствам радикалов, состоит из двух подразделов. В подразделе 3.1.1 изложены результаты квантово-химических расчетов и моделирования магнитных свойств поликристаллических образцов серии имидазолил- и тетразолил-замещенных нитронил-нитроксильных радикалов, имеющих похожую кристаллическую упаковку. Показано, что магнитным мотивом этих образцов является совокупность цепочек ферромагнитно-связанных радикалов. Радикалы соседних цепочек, напротив, связаны слабыми антиферромагнитными взаимодействиями. Для одного из представителей этой серии имелась экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости, что позволило провести сравнение результатов расчета методом BS-DFT с параметрами, извлеченными из экспериментальных данных с применением различных вариантов моделирования 1D-магнитного мотива. В подразделе 3.1.2 изложены результаты расчета электронной структуры, электронных спектров поглощения и параметров изотропного обмена в кристалле нового нитронил-нитроксильного радикала с тиеноаценовым заместителем, для которого ожидалось формирование стопочной структуры с существенным обменным взаимодействием. Проведенные диссертантом расчеты не подтвердили это предположение – обменное взаимодействие между радикалами в стопках оказалось очень слабым.

**Раздел 3.2**, посвященный моделированию электронной структуры и магнитных свойств органических дирадикалов, составляет большую часть работы. В нем изложены результаты

квантово-химических расчетов параметров спин-гамильтонианов, описывающих магнитные свойства (спектры ЭПР, зависимости  $\chi(T)$ ) серии из 14 дирадикалов различного типа: нитроксильных, нитронил-нитроксильных, иминонитроксильных и вердазил-нитронил-нитроксильных, как недавно синтезированных, так и гипотетических. Во всех случаях значения параметра внутримолекулярного изотропного обмена вычислены как методом BS-DFT, так и многоконфигурационными методами CASSCF и CASSCF/NEVPT2. Только в двух из исследованных дирадикалов радикальные центры не связаны цепочкой сопряженных связей. Остальные 12 дирадикалов относятся к типу dis-joint (орбитали неспаренных электронов локализованы на разных фрагментах дирадикала). Анализ полученных расчетных данных показал, что для дирадикалов типа dis-joint расчеты методом BS-DFT могут в несколько раз переоценивать параметр  $J$  или неверно предсказывать его знак.

Для всех недавно синтезированных дирадикалов проведен расчет параметров межмолекулярных обменных взаимодействий для пар радикальных фрагментов соседних дирадикалов. На основании высокоуровневых расчетов (внутримолекулярный изотропный обмен) и расчетов методом BS-DFT (межмолекулярные обменные взаимодействия) установлены магнитные мотивы и проведена аппроксимация экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$ . Во всех случаях обнаружено хорошее согласие результатов расчета с параметрами, извлеченными из экспериментальных данных.

Для серии вердазил-нитронил-нитроксильных дирадикалов проведен более точный многоконфигурационный расчет параметра межмолекулярного обменного взаимодействия между вердазильными радикальными центрами в стопке, и установлено удовлетворительное ( $7.5$  vs  $3.7$   $\text{cm}^{-1}$ ) согласие между значениями  $J$ , вычисленными двумя методами. На основании всех расчетных данных для двух из этих дирадикалов предложен магнитный мотив, представляющий собой совокупность цепочек ферромагнитно-связанных дирадикалов с триплетным основным состоянием. Эта гипотеза подтверждена согласием расчетных данных с результатами серии последовательных аппроксимаций с использованием конечной замкнутой в кольцо цепочки из  $n$  дирадикалов ( $n = 4-6$ ) в среднем поле дирадикалов соседних цепочек. Показано, что аппроксимация формулой Блини-Бауэрс, предполагающая простейший магнитный мотив из дирадикалов в среднем поле, не позволяет обнаружить значимые межмолекулярные обменные взаимодействия.

**В разделе 3.3** рассмотрены магнитные свойства комплексов меди(II) с дирадикалами с азуленовым мостиком. Параметры изотропного обмена  $\text{Cu(II)}\dots\text{R}$  рассчитаны методом BS-DFT с использованием отдельных гетероспиновых димерных фрагментов. На основании сравнения результатов расчета с параметрами, извлеченными из экспериментальных данных, показано,

что используемый расчетный подход приводит к удовлетворительному согласию между вычисленными и экспериментальными значениями  $J$ .

В **Заключении** кратко сформулировано основное содержание работы, перечислены основные результаты и сформулированы выводы.

### Замечания по работе

Существенных замечаний по содержанию и оформлению диссертации и автореферата нет. В качестве **отдельных недостатков и пожеланий** можно отметить следующие моменты.

1. В работе успешно применен метод CASSCF/NEVPT2 для расчета параметра изотропного обмена между двумя радикальными центрами. В рамках этого метода точность расчета параметра  $J$  сильно зависит от качества референсной волновой функции, поэтому необходимо использовать расширенное активное пространство, что существенно ограничивает применение данного вычислительного протокола для более сложных обменных кластеров. Хотелось бы обратить внимание диссертанта на метод DDCI, в котором референсная волновая функция также рассчитывается на уровне CASSCF, а оставшаяся электронная корреляция учитывается вариационно, что позволяет изменить соотношение между электронными конфигурациями в референсной волновой функции и работать с минимальным активным пространством. Было бы интересно, используя объекты диссертационного исследования (включая гетероспиновые фрагменты  $\text{Cu(II)}\dots\text{R}$ , которые почему-то были рассмотрены только на уровне BS-DFT), сделать заключение о точности и эффективности расчета синглет-триплетных расщеплений обоими методами и, возможно, перейти к рассмотрению гетероспиновых комплексов меди(II) без разделения их на димерные фрагменты.
2. Используемый диссертантом подход к описанию межмолекулярного изотропного обмена в кристаллах дирадикалов (рассматривается пара контактирующих молекул с превращением удаленных радикальных центров в диамагнитные аналоги) предполагает, что обменное взаимодействие между радикальными центрами соседних молекул не зависит от участия каждого из этих центров в обменном взаимодействии внутри молекулы. Такой подход строго обоснован, если внутримолекулярным обменным взаимодействием можно пренебречь, однако в некоторых дирадикалах ( $\text{DR}^{11}\text{-DR}^{13}$ ) им пренебречь нельзя, и в этом случае целесообразнее было бы рассматривать четырехцентровый обменный кластер, что на уровне BS-DFT представляет собой тривиальную задачу.
3. Созданная диссертантом программа july, несомненно, свидетельствует о его высоком профессионализме. В текущей версии она применима для преимущественно изотропных систем, однако позволяет работать с многоцентровыми обменными кластерами любой

топологии (в том числе кольцевыми, что необходимо для моделирования 1D-цепочек) и предусматривает учет влияния слабых межмолекулярных обменных взаимодействий и расщепления в нулевом поле. Тем не менее в тексте диссертации не указывается, какие преимущества и дополнительные возможности она дает пользователю по сравнению с известными программами (например, MAGPACK и PHJ). В качестве пожелания хотелось бы предложить автору при создании обновленных версий предусмотреть возможность одновременного фитирования нескольких экспериментальных зависимостей ( $\chi T(T)$ ,  $M(T)$ ,  $M(H)$ ), что необходимо для однозначного определения параметров модели в случае многопараметровой задачи.

4. На рисунке 50 неверно показан способ координации лиганда  $DR^8$  к  $Cu(hfac)_2$ .

Высказанные замечания не являются принципиальными, не влияют на конечные результаты работы и не снижают ее высокую оценку.

#### **Публикации, отражающие основное содержание работы, и апробация результатов**

Основные результаты работы изложены в 7 статьях, которые опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в международные системы цитирования Web of Knowledge и Scopus (из них 1 статья в журнале Q1 по версии WOC, 4 статьи в журналах Q1 по версии SJR), и в тезисах 7 докладов на международных и российских научных конференциях.

#### **Заключение по работе**

Таким образом, диссертантом представлена актуальная по теме, целостная и законченная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития области химической физики, связанной с описанием и предсказанием свойств молекулярных магнитных материалов. Диссертация выполнена на высоком теоретическом уровне, обладает научной новизной, существенной теоретической и практической значимостью. Полученные результаты достоверны, а сделанные на их основе выводы обоснованы. Работа написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Результаты работы могут быть использованы в ИХКГ СО РАН, ИНХ СО РАН, МТЦ СО РАН, ИОНХ РАН, ИПХФ РАН и ИМХ РАН.

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

