

Протокол № 4

заседания диссертационного совета Д 002.191.01

от 02.06.2017

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 21 человек. Присутствовали на заседании 18 человек.

Председатель: доктор физ.-мат.наук Салихов Кев Минуллинович

Ученый секретарь: кандидат физ.-мат.наук Хайбуллин Рустам Ильдусович

Присутствовали: доктор физ.-мат.наук Салихов Кев Минуллинович, кандидат физ.-мат.наук Хайбуллин Рустам Ильдусович, доктор физ.-мат.наук Бухараев Анастас Ахметович, доктор хим.наук Аганов Альберт Вартанович, доктор физ.-мат.наук Аминов Линар Кашифович, доктор физ.-мат.наук Воронкова Виолета Константиновна, доктор физ.-мат.наук Гарифуллин Ильгиз Абдулсаматович, доктор физ.-мат.наук Жихарев Валентин Александрович, доктор хим.наук Зуев Юрий Федорович, доктор физ.-мат.наук Ильясов Ахат Вахитович, доктор физ.-мат.наук Моисеев Сергей Андреевич, доктор физ.-мат.наук Овчинников Игорь Васильевич, доктор физ.-мат.наук Петухов Владимир Юрьевич, доктор физ.-мат.наук Сулейманов Наиль Муратович, доктор физ.-мат.наук Тагиров Ленар Рафгатович, доктор физ.-мат.наук Таланов Юрий Иванович, доктор физ.-мат.наук Таюрский Дмитрий Альбертович, доктор физ.-мат.наук Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович.

Официальные оппоненты по диссертации:

- заместитель директора по научно-организационной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), доктор физико-математических наук Федин Матвей Владимирович;
- профессор кафедры химической кинетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва), доктор химических наук, профессор Воробьев Андрей Харлампьевич.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

Слушали: Защиту диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Воробьевой Валерии Евгеньевны на тему: «ЭПР исследование железосодержащих дендримеров с термо- и фотоуправляемыми свойствами» по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Постановили: присудить Воробьевой Валерии Евгеньевне ученую степень кандидата физико-математических наук.

Результаты голосования: «за» - 17, «против» - 0, ~~недействительных бюллетеней~~ - 1.

Председатель совета

Салихов

Салихов Кев Минуллинович

Ученый секретарь совета

Хайбуллин

Хайбуллин Рустам Ильдусович



ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.191.01,
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 2 июня 2017 г. № 4

О присуждении **ВОРОБЬЁВОЙ Валерии Евгеньевне**, гражданке России, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «ЭПР исследование железосодержащих дендримеров с термо- и фотоуправляемыми свойствами» по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений,

принята к защите «29» марта 2017 г. протокол № 3 диссертационным советом Д 002.191.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, 420029 г. Казань, Сибирский тракт 10/7, утвержденный приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель – **ВОРОБЬЁВА Валерия Евгеньевна**, 1989 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Казанский (Приволжский) Федеральный Университет”, в 2015 году окончила аспирантуру Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН.

работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ФАНО России.

Диссертация выполнена в лаборатории молекулярной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН, ФАНО России.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, **ДОМРАЧЕВА Наталья Евгеньевна**, ФГБУН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН, лаборатория молекулярной радиоспектроскопии, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. ФЕДИН Матвей Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор РАН, ФГБУН Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория магнитного резонанса, заместитель директора по научно-организационной работе (г. Новосибирск).

2. ВОРОБЬЕВ Андрей Харлампович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВП «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра химической кинетики, профессор, (г. Москва).

дали *положительные отзывы* о диссертации.

Ведущая организация: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ им. А.А. Николаева СО РАН) в своем **положительном отзыве, подписанном Надолинным Владимиром Акимовичем**, доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией физико-химических методов исследований газовых сред, **указала, что** диссертационная работа Воробьевой В.Е. выполнена на высоком научном уровне и в ней решены задачи, существенно расширяющие наши знания в области магнитных свойств железосодержащих дендримеров, а также в возможности управления их свойствами температурой и светом. Работа соответствует специальности 01.04.11- физика магнитных явлений и удовлетворяет всем требованиям “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденным постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013.

Соискатель имеет, в целом, **32** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации **25** работ, из них в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК **5** статей и **20** публикаций в форме материалов и тезисов конференций, общим объемом **12,6** печатных листа, из них **3 статьи** с доминирующим авторским вкладом.

Наиболее значимыми работы по теме диссертации являются:

1. Detailed EPR study of spin crossover dendrimeric iron(III) complex [Text] / N. E. Domracheva, A. V. Pyataev, V. E. Vorobeva, E. M. Zueva // J. Phys. Chem. B. – 2013. – Vol. 117, – P.7833 7842.
2. Optical properties and photoinduced superparamagnetism of γ -Fe₂O₃ nanoparticles formed in dendrimer [Text] / V. E. Vorobeva, N. E. Domracheva, M. S. Gruzdev, A. V. Pyataev // Mater. Sci. in Semicon. Proc. – 2015. – Vol. 38, Iss. 1. – P.336 341.
3. Сосуществование спин-кроссовера и магнитного упорядочения в дендримерном комплексе Fe(III) [Текст] / В. Е. Воробьева, Н. Е. Домрачева, А. В. Пятаев, М. С. Груздев, У. В. Червонова // Физика низких температур. – 2015. – Т. 41, №1. – С.22 27.

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов: два отзыва от официальных оппонентов, один - от ведущей организации и 5 отзывов на автореферат от:

1. **Ацаркина Вадима Александровича**, доктора физико-математических наук, и **Демидова Виктора Владимировича**, доктора физико-математических наук, главного и ведущего научных сотрудников, соответственно, Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (г. Москва);
2. **Джепарова Фридриха Саламоновича**, доктора физико-математических наук, профессора, начальника лаборатории нейтронный физики НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва);
3. **Зиятдинова Альберта Муктасимовича**, доктора физико-математических наук, Заведующего лабораторий электронных физических методов исследований Института химии ДВО РАН (г. Владивосток);
4. **Старикова Андрея Георгиевича**, доктора химических наук, главного научного сотрудника НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону);
5. **Гафурова Марата Ревгеревича**, кандидата физико-математических наук, доцента Института физики ФГАОУ ВО “Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань).

Все поступившие отзывы положительные и отражают научную новизну и практическую значимость работы, в которой решена актуальная задача по разработке и исследованию новых железосодержащих дендримерных полимеров, имеющих большое значение в области многофункциональных магнитных материалов, а также физического материаловедения в целом. Авторы отзывов отмечают, что впервые методом ЭПР исследованы комплексы Fe(III) с дендронами второй генерации и дендримерный композит с суперпарамагнитными наночастицами гамма-оксида железа; получен обширный экспериментальный материал, который грамотно и убедительно интерпретирован. Все авторы отзывов считают, что данная диссертационная работа удовлетворяет всем квалификационным требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842, а соискатель заслуживает искомой ученой степени кандидата физико-математических наук.

Критическими замечаниями в отзывах на диссертацию явились:

Из отзыва на диссертацию официального оппонента д.ф.-м.н. Федина М.В.:

1. «На стр.57-59 приводится отнесение сигналов ЭПР к различным типам Fe(III) центров.... Автор относит наблюдаемый сигнал ЭПР димеров Fe(III) (III тип) к возбужденному состоянию с полным спином $S=2$. Такое отнесение не вполне очевидно»
2. «Автор несколько раз в диссертации акцентирует, что изучалось импульсное воздействие лазерного излучения. При этом экспериментально детектировались спектры стационарного ЭПР, а не ЭПР с временным разрешением, т.е. временная координата не рассматривалась. В этом плане, хотя импульсное облучение действительно имело место технически, все же лучше говорить просто о воздействии облучения на образец».

Из отзыва на диссертацию официального оппонента д.х.н. Воробьева А.Х.:

1. «Вывод диссертации, касающийся магнитоэлектрического эффекта и явления «магнитоферроэлектрического кроссовера» основаны на косвенных данных. Диэлектрическая проницаемость изучаемых веществ не измерялась, и спонтанная поляризация, характерная для ферроэлектриков, не регистрировалась. Таким образом, эти эффекты остаются лишь результатом гипотетической авторской интерпретации»
2. «Не указано, проверялись ли условия насыщения спектров ЭПР. Не раскрыты способы определения интегральной интенсивности, относящейся к отдельным центрам, а также процедура определения отношения числа высокоспиновых центров к числу низкоспиновых».

Из отзыва на диссертацию ведущей организации:

« Не дано четкого объяснения эффекта влияния внешнего магнитного поля на проявление суперпарамагнетизма для вакуумированного образца γ -Fe₂O₃ в нулевом магнитном поле».

Критическими замечаниями в отзывах на автореферат явились:

Из отзыва на автореферат диссертации д.ф.-м.н. Дзепарова Ф.С.:

«...термин “сосуществование трех физических явлений”, в данной работе использован как сосуществование в одном объекте, но при разных температурах....однако, в научной литературе сосуществование обычно понимается, как одновременное, т.е. при одной температуре»

Из отзыва на автореферат диссертации д.х.н. Старикова А.Г.:

«Величины антиферромагнитного обмена, как правило, имеют отрицательный знак, в то время как приведенный в автореферате – знак положительный»

Из отзыва на автореферат диссертации к.ф.-м.н. Гафурова М.Р.:

« стр. 12-13, рисунок 6(в) и стр.14, вывод 4. Автором показан экспериментальный факт “существенного сдвига, роста и сужения” линии ЭПР при фотовоздействии. Однако никакие числовые значения для прилагательного “существенное” не приведены».

В дискуссии по диссертации принял участие Салихов К. М., Аганов А.В., Жихарев В.А. и др. Приведенные замечания не затрагивают основные выводы и положения диссертационной работы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью и высокой квалификацией по теме диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая идея – дендронизация магнитных железосодержащих систем, позволяющая получать полифункциональные материалы с термо- и фотоуправляемыми свойствами;

предложены новые подходы на основе ЭПР спектроскопии для изучения особенностей термоиндуцированных спиновых переходов в дендримерных комплексах Fe(III);

доказана возможность сосуществования жидкокристаллических, спин-переменных и полупроводниковых свойств в железосодержащих дендримерах;

введено новое понятие “магнито-ферроэлектрический кроссовер”, заключающееся в том, что для ионов Fe(III) с d^5 конфигурацией изменение спинового состояния может сопровождаться также и изменением ферроэлектрического состояния.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

экспериментально доказано теоретическое положение об увеличении ширины запрещенной зоны полупроводниковых γ -Fe₂O₃ наночастиц до 4.5 эВ с уменьшением их размера до 2.5 нм;

применительно к проблематике диссертации результативно использованы: комплекс современных методов исследования: ЭПР, мёссбауэровская и оптическая спектроскопия, SQUID магнитометрия, включая численные DFT-расчеты, а также пакет программ EasySpin для моделирования спектров ЭПР;

изложены экспериментальные факты и аргументы в пользу гипотезы о существовании «магнито-ферроэлектрического кроссовера» в дендримерном комплексе Fe(III);

раскрыта возможность реализации магнитных, ферроэлектрических и спин-переменных свойств в дендримерных комплексах Fe(III);

изучен процесс зарождения низкоспинового и высокоспинового состояний в дендримерном комплексе Fe(III) и определены термодинамические параметры спинового перехода;

проведена модернизация численных методов для расчета интегральной интенсивности линий ЭПР центров Fe(III) в широком температурном интервале.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и внедрена новая методика определения ширины запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц оксида железа;

определены перспективы практического использования суперпарамагнитных наночастиц оксида железа в магнитно-резонансной томографии и биомедицине;

созданы предпосылки для применения спин-кроссовер комплексов Fe(III) в качестве магнитных переключателей, наноразмерных сенсоров, в устройствах хранения и обработки информации, а также в спинтронике;

представлены методические рекомендации по созданию полифункциональных магнитных наноструктур на основе самоорганизующихся железосодержащих дендримеров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальной работы достоверность обеспечивается использованием современного высокоточного экспериментального оборудования, комплексным подходом к выполнению исследований, а также воспроизводимостью результатов эксперимента;

теория ЭПР позволяет эффективно определять магнитные параметры высокоспиновых и низкоспиновых центров Fe(III) и димерных структур в дендримерных комплексах, которые хорошо согласуются с опубликованными литературными данными;

идея базируется на принципиальной возможности управления магнитными свойствами железосодержащих дендримеров за счет термо- или фотовоздействия;

использованы данные из ранее опубликованных работ для сопоставления с полученными результатами исследования и подтверждения сделанных выводов;

установлено, что результаты, полученные в работе, не противоречат известным из литературы данным по структурным и магнитным исследованиям спин-кроссовер комплексов Fe(III) и полимерных матриц, содержащих наночастицы оксида железа;

использованы современные методы математического моделирования спектров ЭПР дендримерных комплексов Fe(III).

Личный вклад соискателя состоит в следующем:

Большая часть экспериментальных и численных результатов, изложенных в работе, лично получена Воробьевой В.Е. Она активно участвовала в проведении измерений методом ЭПР, в моделировании спектров ЭПР, в обработке и анализе экспериментальных данных. Соискатель также принимал участие: в пробоподготовке образцов, в обсуждении результатов, в подготовке публикаций к печати и апробации результатов на научных конференциях различного уровня в форме устных и стендовых докладов.

На заседании 02 июня 2017 года диссертационный совет принял решение присудить **Воробьевой Валерии Евгеньевне** ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» 17, «против» 0, недействительных бюллетеней 1

Председатель диссертационного совета
Ученый секретарь диссертационного совета

Салихов Кев Минуллинович
Хайбуллин Рустам Ильдусович
«07» июня 2017 г.