

Ученому секретарю диссертационного совета Д 003.051.01
д.ф.-м.н. Надолинному Владимиру Акимовичу (spectr@niic.nsc.ru)
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН
Проспект академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Александры Юрьевны Андреевой
«Исследование косвенных обменных взаимодействий в многоядерных комплексах
лантаноидов (Ln(III) = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)», представленной на соискание ученой
степени
кандидата физико-математических наук по специальности
02.00.04 — физическая химия.

Исследование магнитных свойств комплексов лантаноидов а также связи этих свойств со структурой и строением таких комплексов является важной и актуальной задачей современной науки. Соединения лантаноидов широко применяются в магнитной технике как ферриты, датчики (эффект гигантского магнитосопротивления), спиновые метки и др. Так одной из перспективных задач является получение мономолекулярных магнитов (SMM), решением которой занимаются исследователи по всему миру не один десяток лет.

Вопрос связи структуры и магнитных свойств является ключевым для создания и направленного дизайна магнитоактивных материалов. В настоящее время для всестороннего исследования структурных и магнитных свойств исследователи должны использовать комплекс физико-химических методов для однозначной охарактеризации изучаемых структур.

В ходе работы автор исследовала механизмы обменных взаимодействий в комплексах лантаноидов, содержащих два, четыре и пять ядер таких элементов как Gd, Dy, Tb, Ho, Yb и Er. В автореферате указано, что основным методом работы являлся метод магнитной восприимчивости. В качестве вспомогательных методов использовались, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская адсорбционная спектроскопия, а также рентгеновские дифракционные методы и квантовохимические расчеты.

Следует отметить, что такое деление на основной и вспомогательные методы, по-видимому, следует считать условным. В автореферате данные методов измерений магнитной восприимчивости и данные рентгеновских спектральных методов представлены в равном объеме, а выводы диссертации основываются на результатах как магнитных, так и спектроскопических измерений.

ИНХ СО РАН
ВХ. № 15325-15
14.01.2020.

Автор уделяет достаточное внимание теории анализа спектров РФЭС и РАС, сопоставляет данные структурного анализа и квантовохимические расчеты.

В автореферате представлены исчерпывающие данные, подтверждающие проделанный объем как экспериментальной, так и расчетной работы.

Вместе с этим после прочтения автореферата возникло несколько вопросов, которые не затрагивают основные выводы диссертации и касаются деталей полученных результатов и особенностей проведенных экспериментов.

Хотя, как уже отмечалось, в данной работе не имеет смысла разделять использованные методы на основной и вспомогательные, в разделе «Личный вклад автора» указано, что автор лично выполняла измерения магнитной восприимчивости. То есть является специалистом в первую очередь в области магнитных свойств вещества.

В автореферате повышенное внимание уделяется методике анализа XANES и РФЭС спектров, а также вопросам DFT-моделирования, а описание результатов магнитных измерений дается весьма скупо. Автор уделяет отдельное внимание анализу небольших отличий в спектрах XANES комплексов различной природы, прибегая, в том числе, к рассмотрению разностных спектров (Рис.2). В то же время способ подачи данных измерений магнитной восприимчивости вызывает некоторые вопросы. Так на Рис.5 приводится набор не вполне однозначных данных зависимости квадрата эффективного магнитного момента от температуры и кривые «теоретического моделирования». Для части исследованных комплексов совпадение достаточно хорошее, для других совершенно нет. Без обращения к тексту диссертации сложно понять, каким образом определялись параметры аппроксимации, так как очевидно, что аппроксимация проводилась не для $\mu_{\text{эфф}}^2$, а в каких-то других координатах, иначе объяснить настолько большие расхождения между результатами эксперимента и аппроксимацией нельзя. Почему для одного из комплексов (Ho) кривая аппроксимации имеет отрицательную кривизну, а для комплекса Gd – положительную, ведь и в том и в другом случае экспериментальные данные демонстрируют скорее отрицательную кривизну? Не помогает и тот факт, что по оси ординат откладывается квадрат эффективного магнитного момента измеряемый в магнетонах Бора первой степени.

После обращения к тексту диссертации этот вопрос можно частично прояснить. Действительно автор проводила аппроксимацию не зависимостей $\mu_{\text{эфф}}^2$, а обратной магнитной восприимчивости от температуры. Результаты аппроксимации выглядят гораздо более понятными, в этом случае (рис. 26-30). Впрочем это вызывает следующий вопрос: уместно ли анализировать данные таким образом? Если при смене координат ошибки становятся более заметными, то и аппроксимацию магнитных кривых стоит проводить в этих координатах (магнитный момент, температура)? Если в изучаемых комплексах наблюдается обмен ферромагнитной или антиферромагнитной природы, то имеет ли смысл изучать их свойства по характеру зависимости выше точки магнитного упорядочения?

Тот же самый вопрос возникает и по поводу изучения намагниченности четырех- и пятиядерных комплексов. Эксперименты по изучению магнитной восприимчивости для всех комплексов (Рис.9) показывают Кюри-Вейссовский парамагнетик, откуда автор

делает выводы о природе магнитного упорядочения в комплексах. В то же время хотелось бы видеть результаты изучения магнитной восприимчивости этих комплексов в более низких температурах, ниже температур магнитного перехода. В тексте диссертации действительно приводятся результаты такого исследования (рис.46-52) из которых видно, что характер магнитного упорядочения не всегда простой. Также из приведенных данных видно, насколько неадекватным является, в большинстве случаев, попытка судить о магнитной структуре изучаемых образцов по характеру зависимости при температурах выше 80К. Только для двух из семи образцов характер зависимости при более низких температурах совпадает с кривой Кюри-Вейсса.

Как понятно из текста диссертации, измерения в низких температурах выполнялись в институте химии ДВО РАН. Автор не приводит эти данные в автореферате, видимо потому, что не считает их получение своим достижением. Однако следует отметить, что цель кандидатской работы состоит не в том, чтобы овладеть практическими навыками обращения с экспериментальной установкой, и не в том, чтобы получать красивые и непротиворечивые кривые. Умение работать с данными и объяснять нестыковки между теоретической моделью и экспериментом для научного сотрудника важнее, чем доступ к дорогостоящему оборудованию. Очень жаль, что соискатель решила не включать самые интересные с точки зрения магнитных свойств результаты в автореферат.

Высказанные замечания определенно носят частный характер. Представленная А.Ю. Андреевой работа на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по актуальности выбранной темы и новизне полученных результатов удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении учёных степеней, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Подтверждаю свое согласие на дальнейшую обработку моих персональных данных.

9 января 2020 г.

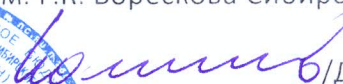
Станислав Сергеевич Якушкин
К.ф.-м.н., научный сотрудник лаборатории ИПСПП,
ФГБУН Институт Катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева 5
8(383)3269745
stas-yk@catalysis.ru

 /С.С. Якушкин/

Подпись к.ф.-м.н. С.С. Якушкина
заверяю

Ученый секретарь ФГБУН Институт Катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук,
д.х.н., проф.



 /Д.В. Козлов/