

Отзыв

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

Диссертационная работа Андреевой А.Ю. посвящена изучению механизмов обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов. Актуальность проведенных исследований обусловлена уникальными магнитными и люминесцентными свойствами данных соединений. Работа выполнена на высоком методическом уровне с применением современных физико-химических методов исследования, таких как метод измерения магнитной восприимчивости, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия рентгеновского поглощения и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Важно отметить, что автор не только принимал участие в получении экспериментальных спектров L-края поглощения лантаноидов, но и проводил моделирование спектров с использованием квантово-химических методов. С моей точки зрения это наиболее важная и в тоже время наиболее сложная часть работы, свидетельствующая о высокой квалификации автора. В результате удалось найти корреляцию между структурными данными и константами обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов, а также сделать вывод о характере связи Ln-O.

К недостаткам работы следует отнести использование метода РФЭС, который не чувствителен к структуре соединений, не позволяет изучать магнитные свойства, а энергия связи O1s определяется только формальным зарядом аниона, который практически не зависит от положения аниона в структуре изучаемых соединений. Более того, его применение для изучения металлоорганических комплексов связано с большими методическими трудностями. Как правило все изучаемые образцы содержат поверхностные углерод- и кислород-содержащие загрязнения, что затрудняет анализ спектров C1s и O1s. В частности, ряд пиков в спектрах O1s, приведенных в автореферате, можно отнести не к атомам кислорода в структуре изучаемых комплексов, а к молекулам воды, к гидроксильным группам или к COx-группам на поверхности изучаемых образцов. В автореферате не приводится количественная информация об атомных соотношениях [O]/[Ln], подтверждающая отсутствие примесей. В таблице 4 для некоторых комплексов приводятся одинаковые значения энергии связи O1s для «различных типов кислорода»: d-O и s-O. Как показывает практика, невозможно провести корректно аппроксимацию РФЭС спектров пиками, имеющими одинаковую энергию связи и ширину, вследствие расхождения итерационных процедур. Не ясно, какие параметры пиков фиксировались при аппроксимации спектров, изображенных на рисунке 10, и насколько правомерен вывод о том, что «Для комплексов $2\text{Ln} [\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O}-\text{btd})_6(\text{OH})_2]$ соотношение площадей этих пиков разложения (2:6:8) согласуется с соотношением типов кислорода (t-O:d-O:s-O), которое также согласуется со структурными данными» (стр. 19 в автореферате).

Указанные замечания носят принципиальный характер и не снижают ценности выводов и положений, которые выносятся на защиту. Работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к


диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор – Андреева Александра Юрьевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв составил: Каичев Василий Васильевич

Кандидат физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия),

главный научный сотрудник Лаборатории спектральных методов

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа

им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»  В.В.Каичев

630090, Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 5

Тел.: +7(383) 3269-456

E-mail: vvk@catalysis.ru

17 декабря 2019 года

Подпись В.В. Каичева заверяю

Ученый секретарь Института катализа СО РАН

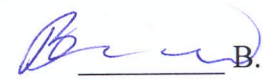
Доктор химических наук





_____ Д.В. Козлов

Согласен на обработку персональных данных



_____ В.В. Каичев