

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 соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа А.Ю. Андреевой посвящена в настоящее время весьма актуальной задаче – изучению электронного строения и магнитных свойств многоядерных комплексов, в которых в которых два или более парамагнитных центров демонстрируют обменные взаимодействия. Цель работы – выяснение механизмов обменных взаимодействий лантаноидов в новых биядерных комплексах $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Tb, Ho}$ и Er) и четырех-, пятиядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er, Dy, Yb}$). Соответственно сформулировано 3 пункта основных задач исследования, выполнение которых позволило автору выдвинуть 5 пунктов основных положений, выносимых на защиту и отметить 5 пунктов научной новизны работы.

Достоинством диссертационной работы А.Ю. Андреевой является предложение и апробирование нового экспериментальный подхода, сочетающего магнетохимический эксперимент и его трактовку с помощью анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа. Такой подход позволил интерпретировать полученные результаты констант обменного взаимодействия, связать изменение типа обменного взаимодействия с изменениями структурных данных и со степенью ионности связи лантаноид-лиганд. На основании этого подхода были сформулированы выводы как теоретической, так и практической значимости: изменение характера обменного взаимодействия в четырехядерных комплексах лантаноидов с органическими лигандами связано с увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности связей Ln-O в серии $\text{Yb} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Dy}$. Другими словами, чем больше ионность связи Ln-O , тем больше вероятность ферромагнитного взаимодействия.

В работе А.Ю. Андреевой помимо вышеуказанных методов использовался метод спектроскопии рентгеновского поглощения XANES для анализа параметров структуры, применение которого было вызвано целью проверить, является ли локальная геометрия сольватированных и десольватированных комплексов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Yb}$) близкой. Была изучена атомная и электронная структура соединений с помощью XANES-спектроскопии за L_3 краями редкоземельных металлов и проведен анализ экспериментальных данных методом DFT-моделирования. Локальное сходство атомной структуры между сольватированными и десольватированными синтезированными образцами Ln -комплексов. Изменения в экспериментальных XANES-спектрах, полученных для Ln -комплексов с различным соотношением лигандов $(\text{dbm}):(\text{O-btd})$ было объяснено разным содержанием удлиненных Ln-N и Ln-O связей, что привело к делокализации d-незанятых состояний, это отражено в моделируемых спектрах.

Автореферат диссертации четко структурирован, написан хорошим языком и легко читается. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Результаты работы опубликованы в 4

статьях в журналах, индексируемых в Web of Science и представлены на 8 российских и международных конференциях.

К тексту автореферата есть и несколько замечаний. На странице 22 в п.6 автор пишет, что «С увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности связей Ln-O в серии Yb → Er → Dy вероятность ферромагнитного взаимодействия увеличивается». Использование термина «вероятность» является здесь не совсем уместным. Следует пояснить, почему при увеличении ионности связей усиливает ферромагнитные свойства. Также на рисунке 13 не приведено обозначение сплошной чёрной кривой, а кривые для плотности состояний кислорода накладываются друг на друга. Автору следует подробнее объяснить, почему в области низких температур на рисунке 5 наблюдаются различия между данными эксперимента и результатами аппроксимации.

Оценивая диссертационную работу А.Ю. Андреевой в целом, следует отметить, что она является законченным исследованием, все запланированные исследования полностью выполнены. Представленная диссертационная работа соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости безусловно удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. №335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), а ее автор Александра Юрьевна Андреева несомненно заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Заместитель директора научно-исследовательского института Международного исследовательского института Интеллектуальных материалов Южного федерального университета, кандидат физико-математических наук (01.04.07 – физика конденсированного состояния)

Гуда Александр Александрович
18 декабря 2019 г

344090, Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178, к. 229
+7-863-218-40-00 (11019)
guda@sfedu.ru



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись Гуды А.А.

ЗАВЕРЯЮ:

Специалист по работе с персоналом
I категории М.И. Подшивалова М.И.
« 30 » декабря 2019 г.

Подпись Гуды А.А. заверяю
Начальник отдела кадров