

«УТВЕРЖДАЮ»



директор Института химии твердого тела

Кузнецов М.В.

(Ф.И.О. ректора, директора, заместителя)

«10» декабря 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) - на диссертационную работу АНДРЕЕВОЙ АЛЕКСАНДРЫ ЮРЬЕВНЫ «Исследование косвенных обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов (Ln(III)= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность. В настоящее время многоядерные комплексы лантаноидов (Ln) находят своё применение в различных областях человеческой деятельности. Наиболее известными являются оптоэлектроника, биомедицина, катализ и магнетохимия. Несмотря на это, перспективы их использования ещё не исчерпана. Теоретической основой для направленного синтеза соединений с прогнозируемыми магнитными свойствами является накопление новых данных о механизмах, по которым осуществляются обменные взаимодействия между лантаноидами. В работе предполагается, что варьирование типа лантаноида, окружения и количества парамагнитных центров в комплексах будет влиять на величину обменных взаимодействий и определять механизмы, по которым они реализуются. Все сказанное определяет актуальность темы исследований.

Новизна исследования и полученных результатов. В качестве объектов исследования были использованы относительно недавно синтезированные биядерные соединения $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (bipyH_2 – протонированный 4,4'-бипиридин, Ln = Gd, Tb, Dy, Ho и Er) и четырех- и пятиядерные соединения $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ((dbm)⁻ – дибензоилметанат, (O-btd)⁻ – 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазол, Ln = Er, Dy, Yb). Для исследования магнитных свойств и механизмов обменных взаимодействий автор применяла методы Фарадея и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгено-абсорбционной спектроскопии (EXAFS и XANES) при сопоставлении получаемых результатов с данными рентгеноструктурного анализа (РСА). В результате впервые определены константы и косвенный характер обменных взаимодействий в комплексах: (bipyH₂)-

$[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Dy, Tb, Ho, Er) и $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (Ln = Er, Dy, Yb); найдена корреляция между структурными данными и константами обменного взаимодействия в биядерных комплексах лантаноидов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Dy, Tb, Ho, Er); предложен подход для исследования обменных взаимодействий в обменно-связанных четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (Ln = Er, Dy, Yb), основанный на комплексном анализе экспериментальных данных магнетохимии, РФЭС и РСА; обнаружена корреляция между длинами связей Ln-O и типом обменного взаимодействия в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов; сделан вывод о преимущественно ионном характере связи Ln-O.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), основных результатов и выводов, заключения, благодарности и списка цитируемой литературы, содержащего 134 наименований. Работа изложена на 113 страницах, содержит 61 рисунок и 18 таблиц.

Во **введении** содержится актуальность темы, степень ее разработанности. Поставлены цели работы, определены задачи, научная новизна, и практическая значимость проведенных исследований, перечислены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе (литературный обзор)** рассматриваются основные виды магнетизма и обменных взаимодействий. Проведен анализ литературных данных и выявлены параметры, влияющие на величину и вид обменных взаимодействий в комплексах лантаноидов, изложены области применения соединений, содержащих лантаноиды. Обоснованы цели исследования.

Во **второй главе** приведено описание используемых экспериментальных методик: по измерению магнитной восприимчивости методом Фарадея, регистрации спектров РФЭС, XANES, а также синтез и структура исследуемых образцов.

В **третьей главе** приведены экспериментальные данные и обсуждение результатов исследований биядерных комплексов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2$ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho и Er). Константы обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$ (Ln = Gd, Tb, Dy, Er) имеют положительные значения (ферромагнитные взаимодействия) и реализуются между парамагнитными центрами через цианомостиковые лиганды. Исключение представляет собой комплекс с Ln = Ho, где константа обменного взаимодействия отрицательная (антиферромагнитные взаимодействия). Найдена корреляция между структурными

данными и константами обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов. При увеличении длин межатомных связей, входящих в обменный мостик, увеличиваются константы ферромагнитного взаимодействия.

В *четвертой главе* приведены экспериментальные данные и обсуждение результатов исследований четырех- и пятиядерных комплексов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$). Многоядерные комплексы $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}$) характеризуются обменными взаимодействиями, которые, как правило, имеют антиферромагнитный характер. Исключение составляют четырехъядерные $[\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Dy}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ и пятиядерные $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ и Dy) комплексы, в которых константы обменного взаимодействия соответствуют ферромагнитному взаимодействию. Обнаружена корреляция между константами обменного взаимодействия и энергией связи $\text{O}1s$ кислорода в позиции, окруженной тремя атомами Ln для четырехъядерных комплексов лантаноидов. Обнаруженная корреляция позволяет сделать вывод, что обменные взаимодействия происходят через указанный атом кислорода. Показано, что изменение характера обменного взаимодействия в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов связано с изменением электронной плотности на атомах кислорода. С увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности связей Ln-O в серии $\text{Yb} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Dy}$ вероятность ферромагнитного взаимодействия увеличивается. Обнаружена корреляция между длиной связи Ln-O и типом обменного взаимодействия во всех исследованных многоядерных комплексах лантаноидов. Показано, что длины связи Ln-O увеличиваются, и увеличиваются константы ферромагнитного взаимодействия. Анализ PDOS для четырехъядерных комплексов (Yb, Dy) позволяет сделать вывод о том, что связь Ln-O преимущественно ионная.

В **заключении** сделан итоговый вывод о перспективе подхода, основанного на комбинации метода магнетохимии с привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и данных рентгеноструктурного анализа исследования, для использования в исследованиях механизмов обменных взаимодействий многоядерных комплексов лантаноидов.

Достоверность полученных результатов, обусловлена применением комплекса высокоинформативных физико-химических методов исследования: статической магнитной восприимчивости, РФЭС; PAC при сопоставлении с данными PCA и квантово-химическими расчетами, а также воспроизводимостью результатов экспериментов. Следует отметить, что данные по магнитной восприимчивости, полученные на весах Фарадея, получили подтверждение при независимых измерениях магнитной

восприимчивости исследуемых образцов на SQUID-магнитометре, что дополнительно подтверждает достоверность полученных результатов.

Теоретическая и практическая значимость результатов. В диссертационной работе предложен и апробирован на четырех- и пятиядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$) экспериментальный подход, сочетающий магнетохимический эксперимент и его трактовку с помощью анализа данных РФЭС с привлечением данных РСА. Такой подход позволяет адекватно интерпретировать экспериментально получаемые значения параметров обмена и влияние электронной структуры и геометрии ближайшего окружения парамагнитных центров. Данное обстоятельство является значимым для направленного дизайна и практического получения новых магнитоактивных материалов с ценными технологическими свойствами, что имеет особую актуальность в плане работ по созданию многоядерных магнитных материалов. Результаты исследования магнитных свойств комплексов лантаноидов могут быть использованы в учебных пособиях и лекционных курсах, посвященных магнитным свойствам соединений с лантаноидами. Результаты моделирования и исследования L_3 -краев комплексов с лантаноидами могут быть использованы в учебных пособиях и курсах, посвященных рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Оценка содержания диссертации, её завершенность в целом, замечания по оформлению. Диссертация написана на русском языке, с использованием принятой терминологии. Содержание диссертации в достаточной мере отражено в публикациях автора, по теме диссертации диссертант имеет 4 статьи и 8 тезисов докладов в российских и международных конференциях. Все статьи опубликованы в журналах, входящих в международную базу цитирования Web of Science. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Замечания по диссертационной работе

1. Каким образом учитывалась независящая от температуры часть магнитной восприимчивости, связанная с диамагнетизмом заполненных оболочек и возможным парамагнетизмом Ван-Флека?
2. Требуется пояснение выражение: «аппроксимация Кюри-Вейсса для температурной зависимости эффективного магнитного момента». В модели К-В предполагается постоянство магнитного момента во всем температурном интервале (рис.26-30 и др.)

3. Почему увеличение межатомных расстояний цианомостикового лиганда способствует увеличению вероятности ферромагнитного обмена? (стр.65) Какие для этого имеются теоретические предпосылки?
4. Из графиков 32, 33 не видно соотношения между результатами описания магнитных моментов с помощью моделей К-В и ГДВФ. Необходимо пояснение.
5. График 34. Почему такие разные модели как К-В и ГДВФ дают практически одинаковые результаты при описании магнитных моментов комплексов эрбия? Ни одна из них не описывает экспериментальные данные. Почему?
6. Вывод о преимущественно ионной связи Ln-O не согласуется с результатами теоретических и экспериментальных работ по оксидам лантаноидов. Гибридизация Ln5d-O2p состояний определяет ковалентность связи, которая возрастает в ряду La-Gd-Tb-Dy (A.B. Altman, et al «Evidence for 5d- σ and 5d- π covalency in lanthanide sesquioxides from oxygen K-edge X-ray absorption spectroscopy» Dalton Trans., 45, 9948-9961 (2016)).
7. Чем обусловлено различное моделирование РФЭС O1s спектров на Рис 56 и 57. Почему пик, обусловленный кислородом t-O для комплекса [Yb5(dbm)10(OH)5] сдвинут по сравнению с [Er5(dbm)10(OH)5] и [Dy5(dbm)10(OH)5]?

Имеется ряд мелких замечаний:

1. Неправильные обозначения экспериментальных и расчетных данных на Рис. 32
2. Обозначение теоретического момента как $\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$ не корректно (Табл.4). Следует - $\mu^{\text{теор}}$.
3. На наш взгляд, стоило бы привести исходные зависимости магнитной восприимчивости от температуры.

Сделанные замечания не снижают ценности и высокой положительной оценки диссертационной работы, квалификации, роли и вклада ее автора. Судя по содержанию представленного материала, автор обладает широким кругозором, т.к. анализирует и разумно интерпретирует не только магнетохимические данные, но и данные других экспериментальных методов, таких как РФЭС, XANES и EXAFS. Так, например, в работе проведено дополнительное тестирование структурных свойств исследуемых образцов методами EXAFS-спектроскопии.

Заключение. Таким образом, диссертация Андреевой Александры Юрьевны по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и значительному вкладу в расширение знаний о магнитных свойствах многоядерных комплексов лантаноидов отвечает требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от

24.09.2013 г. № 842 (с изменениями от 01.10.2018 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Андреева Александра Юрьевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре лаборатории квантовой химии и спектроскопии Института химии твердого тела: протокол № 8 от 06.12.2019.

Согласны на обработку персональных данных:

Главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии, доктор физико-математических наук, ученое звание - старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru, тел. +7 (343) 362-3554

Н. И. Медведева
Дата: 10.12.2019

Главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии, доктор химических наук, ученое звание - старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
E-mail: kellerman@ihim.uran.ru, тел. +7 (343) 362-3442

Д. Г. Келлерман
Дата: 10.12.2019

Ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии, доктор химических наук, ученое звание - старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
E-mail: ryz@ihim.uran.ru, тел. +7 (343) 362-3554

М. В. Рыжков
Дата: 10.12.2019

Адрес организации: 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН, www.ihim.uran.ru,

Подписи Медведевой Н.И., Келлерман Д.Г., Рыжкова М.В. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН
Институт химии твердого тела УрО РАН
Доктор химических наук



Т.А. Денисова
Дата: 10.12.2019