

Отзыв официального оппонента  
на диссертацию Андреевой Александры Юрьевны  
**«Исследование косвенных обменных взаимодействий  
в многоядерных комплексах лантаноидов  
(Ln(III) = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)»**,  
представленную на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В последние годы координационные соединения лантаноидов с органическими лигандами все активнее изучаются как компоненты (эмиттеры, трансмиттеры) органических светодиодов (OLED), оптических усилителей, в качестве нерадиоактивных меток в биологических исследованиях. Интенсивно исследуются органо-неорганические гибридные соединения, состоящие из органических полупроводниковых (сопряженных) полимеров и комплексов лантаноидов. Композиты на их основе являются перспективными материалами для изготовления различного рода устройств оптоэлектроники. Производные 2,1,3-бензотиадиазола, рассматриваются перспективными для фотоэлектрических приложений – как структурные блоки полимеров с узкой запрещенной зоной и компоненты органических светодиодов (OLED), однако помимо оптических свойств изучение магнитных свойств полиядерных комплексов с лантаноидами является **актуальной задачей физической химии.**

Магнетохимические исследования, базирующиеся на измерениях статической магнитной восприимчивости, дают возможность из анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости получать значения обменных параметров, которые вместе со структурными данными формируют одно из главных направлений современной магнетохимии - метод магнитно-структурных корреляций. Дальнейшее развитие данного направления исследований сталкивается с проблемами изучения сложных многоспиновых и многоядерных обменно-связанных систем с множественными вариантами обменных взаимодействий между неспаренными электронами парамагнитных центров. Получаемые из эксперимента параметры позволяют построить модели и теории механизмов обменных взаимодействий. По этой причине магнетохимические исследования являются составной частью новых направлений современной физической химии, к кото-

ИНХ СО РАН  
ВХ. № 15325-1384  
31. 12. 2019.

рым принадлежат работы в области биядерных и многоядерных комплексов, содержащих различные лиганды. Систематическое исследование этих взаимодействий открывает путь для выявления эмпирических закономерностей структура - магнитные свойства и целенаправленного управления ими, что необходимо для дизайна молекулярных магнетиков.

**Цель диссертационной работы** состояла в выяснении механизмов обменных взаимодействий лантанидов в новых органо-неорганических биядерных соединениях  $(bipyH_2)[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]_2 \cdot 10H_2O$  ( $Ln = Gd, Dy, Tb, Ho, Er$ ), четырех и пятиядерных соединениях  $Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2$ ,  $Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2$ ,  $Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5$  ( $Ln=Er, Dy, Yb$ ) ( $Ln = Er, Dy, Yb$ ). В работе для этой цели последовательно решались следующие задачи.

1. Исследовалась температурная зависимость магнитной восприимчивости органо-неорганических двухъядерных комплексов  $(bipyH_2)[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]_2 \cdot 10H_2O$  ( $Ln = Gd, Dy, Tb, Ho, Er$ ).
2. Исследовалась температурная зависимость магнитной восприимчивости четырех и пятиядерных комплексов  $Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2$ ,  $Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2$ ,  $Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5$  ( $Ln=Er, Dy, Yb$ ).
3. Устанавливался характер обменных взаимодействий в исследуемых комплексах лантаноидов.
4. Определялся механизм обменных взаимодействий в исследуемых комплексах лантаноидов при сопоставлении с результатами, полученными при использовании методов структурного анализа и высокоэнергетической спектроскопии.

**Научная новизна полученных результатов и их ценность** заключается в получении констант и данных о характере обменных взаимодействий в исследованных комплексах лантаноидов, в комплексном анализе экспериментальных данных магнетохимии, и рентгеноструктурного анализа, который помог найти корреляцию между структурными данными и константами обменного взаимодействия в биядерных лантаноидов, установить косвенный характер обменных взаимодействий во всех исследуемых комплексах лантаноидов;

- предложении нового подхода для исследования обменных взаимодействий в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов  $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ ,



$[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ ,  $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$  ( $Ln = Er, Dy, Yb$ ), основанный на комплексном анализе экспериментальных данных магнетохимии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа;

- в выводе о преимущественно ионном характере связи Ln-O на основе анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Впервые был предложен подход магнетоструктурных корреляций с исследованием ионности связи с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования механизма обменных взаимодействий, который помог определить через какие атомы кислорода проходит обмен в четырехъядерных комплексах, что, несомненно, является значимым результатом. **Практическая значимость** результатов состоит в возможности использования разработанного метода для исследования механизмов обменных взаимодействий.

**Достоверность представленных результатов** обусловлена применением комплекса высокоинформативных физико-химических методов исследования. Признание информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом основано на 4 публикациях в рецензируемых международных журналах.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных, проведении измерений магнитной восприимчивости и анализе результатов, полученных методами магнитной восприимчивости и РФЭС. Автор провела совместное исследование экспериментально полученной и теоретически рассчитанной ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения комплексов лантаноидов с сотрудником И.А. Панкиным из международной исследовательской лаборатории нанодиагностики Южного Федерального университета (г. Ростов-на-Дону).

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа включает введение, 4 главы, заключение и список литературы. В целом диссертационная работа оформлена на 113 страницах, содержит 61 рисунок и 12 таблиц.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы задачи и методы их решения, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится литературный обзор по современному состоянию теории исследования обменных взаимодействий в простых оксидах, в одно-, двух- и многоядерных комплексах. Рассматривается применимость рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования зарядового состояния различных атомов, входящих в состав комплексных соединений лантаноидов. Особое внимание в 1 главе уделяется XANES- спектроскопии как инструменту, дающему информацию не только о зарядовом состоянии атомов, но и о ближайшем локальном окружении поглощающего атома и может использоваться как вспомогательный метод для подтверждения структурных данных.

Во второй главе кратко описывается синтез изучаемых объектов - биядерных комплексов на основе аниона кластера  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  катионы ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) и 4,4'-бипиридина, а так же четырех и пятиядерных комплексов лантаноидов -  $\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ). Приводятся структурные данные и описываются методики проведения магнетохимического, рентгеноэлектронного и рентгеновского экспериментов (XANES). Далее проводится уточнение структурных данных для четырехъядерных комплексов ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$ ) – с этой целью автор провела экспериментальное исследование XANES  $L_3$ -краев лантаноидов и теоретическое моделирование  $L_3$  – краев лантаноидов в программном пакете FDMNES. Итогом данного исследования стало доказательство локального сходства атомной структуры между рекристаллизованными и порошкообразными синтезированными комплексами. Изменения в экспериментальных спектрах XANES, полученных для Ln-комплексов с различным соотношением лигандов (dbm-):(O-btd-) было объяснено разным содержанием удлинённых Ln-N связей и с Ln-O, что приводит к делокализации d-незанятых состояний, что отражено в моделируемых спектрах. Дан-



ный раздел второй главы уточнения структуры, можно было отнести в отдельную главу результатов и обсуждений, так как это исследование имеет весомые выводы в области XANES-спектроскопии лантаноидов, которая активно развивается, и могло быть вынесено как часть результатов, выносимых на защиту.

В третьей и четвертой главе диссертации исследуются механизмы, по которым реализуются обменные взаимодействия. Установлено, что в биядерных и многоядерных комплексах обменные взаимодействия косвенные. Прибегая к структурным данным, сделан вывод о механизме обменных взаимодействий в биядерных комплексах - через посредники - цианомостиковые лиганды. Найдена корреляция между межатомными расстояниями обменных мостиков и константами ферромагнитных обменных взаимодействий. Главный вывод третьей главы - при увеличении межатомных расстояний цианомостикового лиганда увеличиваются константы обменного взаимодействия в ряду комплексов  $Dy \rightarrow Er \rightarrow Gd \rightarrow Tb$ . То есть, чем больше расстояния, ответственные за косвенный обменный механизм, тем больше вероятность ферромагнитного обменного взаимодействия.

В четырехъядерных и пятиядерных комплексах была обнаружена корреляция между длиной связи  $Ln-Ln$  и типом обменного взаимодействия во всех многоядерных комплексах лантаноидов с органическими лигандами. Увеличение длины связи  $Ln-Ln$  приводит к увеличению константы ферромагнитного взаимодействия, что подтверждает косвенный обменный механизм. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был использован для исследования степени ионности связи между атомами лантаноидами и атомами, находящимися в ближайшем окружении. Автор проводит разложение  $O1s$  - спектров четырехъядерных и пятиядерных комплексов, которое согласуется со структурными данными. Обнаружена зависимость между величинами обменного взаимодействия и энергией связи  $O1s$  кислорода в позиции  $t-O$  (ближайший кислород к атомам металла) для четырехъядерных комплексах лантаноидов. И главный вывод четвертой главы диссертации - уменьшение абсолютных значений констант обменного взаимодействия (антиферромагнитное взаимодействие превращается в ферромагнитное) в четырехъядерных комплексах связано с увеличением электронной плотности на

атомах кислорода и увеличением ионности связей Ln-O в серии Yb → Er → Dy. Другими словами, чем больше ионность связи Ln-O, тем больше вероятность ферромагнитного взаимодействия. Так же автор провела анализ парциальных плотностей состояний, который посчитала в программном пакете FDMNES. Анализ DOS для четырехъядерных комплексов с диспрозием и иттербием привел к выводу, что нет сильного перемешивания между р-пустыми орбиталями атомов лиганда (O, N) и d-пустыми орбиталями Ln, что свидетельствует о том, что связь Ln-O преимущественно ионная.

Хотя в целом работа написана обстоятельно и четко, по диссертации можно сделать следующие **замечания**:

- 1) В ряду редкоземельных элементов в биядерных комплексах лантаноидов только биядерный комплекс с гольмием Но проявляет антиферромагнитное взаимодействие, тогда как для всех остальных обнаружено ферромагнитное взаимодействие. Микроскопическая причина такого поведения осталась не выяснена.
- 2) Не раскрывается в полной мере механизм смены характера обменного взаимодействия с антиферромагнитного на ферромагнитное при увеличении длины связи Ln-O.
- 3) В РФЭ спектрах C1s (рис.16, 17 и др.) и O1s (рис.53, 54 и др.) проведено разложение линий на три и более компоненты с химическими сдвигами значительно меньше энергетического разрешения, что ставит под сомнение правильность интерпретации полученных химических сдвигов.

Указанные недостатки не снижают ценности основных результатов диссертации. Работа отвечает основным требованиям, а полученные результаты достаточно аргументированы.

**Заключение.** Работа имеет фундаментальное значение для дальнейшего исследования подобных комплексов, что является, несомненно, перспективной областью исследований. Все выводы, изложенные в диссертации, в полной мере подтверждены экспериментальными данными. Результаты магнитных исследований, полученных на установке «Весы Фарадея», подтверждены данными, полученными на SQUID-магнетометре коллегами из института химии ДВО РАН. Все





Согласен на обработку персональных данных.

- 1) Терещенко Олег Евгеньевич;
- 2) Доктор физико-математических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией;
- 3) Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН;
- 4) 630090, г. Новосибирск, Пр. ак. Лаврентьева, 13;
- 5) Тел. +7(383) 3307883;
- 6) [teresh@isp.nsc.ru](mailto:teresh@isp.nsc.ru);
- 7) 30.12.2019.