

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

Уникальные свойства лантаноид-содержащих соединений, в том числе многоядерных комплексов лантаноидов с органическими и элементо-органическими лигандами, определяют непрерывно возрастающий интерес к их изучению и практическому использованию. В настоящее время подобные соединения используются в качестве катализаторов, светопреобразователей и излучателей разного типа, контрастирующих систем в ЯМР-томографии, молекулярных магнетиков, элементов магнитной памяти, являются основой большого круга иных разнообразных магнитных материалов. Поскольку, потребительские свойства данных комплексов, в частности магнитные параметры, определяются природой лантаноида, количеством и структурными особенностями расположения магнитоактивных ядер, видом лигандного окружения, что неразрывно связано с закономерностями электронного строения, выявление взаимосвязей между указанными обстоятельствами **является актуальным** при создании и расширении сферы практического использования подобных веществ. Актуальной является и решаемая в диссертации задача по установлению природы обменных взаимодействий, осуществляемых в ряду многоядерных комплексов, что требует для своего решения привлечения широкого круга методов, дающих разностороннюю информацию об строении и свойствах исследуемых объектов.

В процессе выполнения настоящей диссертационной работы автору удалось получить **ряд новых, интересных и значимых научных результатов:**

- впервые определены магнитные характеристики (восприимчивость магнитные моменты, константы Кюри и Вейсса) и косвенный характер обменных взаимодействий в рядах двух-, четырех- и пятиядерных комплексов лантаноидов;
- найдены корреляции между структурными данными и константами обменного взаимодействия в изученных комплексах лантаноидов;
- предложен способ установления особенностей 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;

- на основании данных рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии сделан вывод о преимущественно ионном характере химической связи Ln-O.

Полученные в работе результаты обладают очевидной **теоретической и практической значимостью**:

- установленные магнитные характеристики ряда многоядерных комплексов лантаноидов отвечают современным теоретическим представлениям и могут быть использованы при целенаправленном создании новых магнитных материалов;

- предложенный и апробированный на четырех- и пятиядерных комплексах  $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ ,  $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ ,  $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$  (Ln = Er, Dy, Yb) экспериментальный подход, сочетающий магнитные измерения и анализ методами фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа позволяет корректно определять и интерпретировать параметры обмена, электронной структуры и геометрии ближайшего окружения парамагнитных центров, получать информацию о степени ионности связи, что необходимо при создании потребительских магнитных систем.

**Достоверность** полученных результатов определяется широтой использованных современных экспериментальных и теоретических методов, согласованностью полученных данных с теоретическими, их воспроизводимостью, публикацией в высокорейтинговых научных журналах.

Очевиден **личный вклад** диссертанта в достижение результатов.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, разделов «Основные результаты и выводы», «Заключение», «Благодарности», а также списка цитируемой литературы, содержащего 134 наименования. Работа изложена на 113 страницах, содержит 61 рисунок и 18 таблиц.

Во **введении** охарактеризованы 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** рассматриваются основные виды магнетизма и обменных взаимодействий. Проведен анализ литературных данных по теме диссертации и выявлены параметры, влияющие на величину и вид обменных взаимодействий в комплексах лантаноидов.

Во **второй главе** описаны использованные экспериментальные методы и методики проведения экспериментов: измерение магнитной восприимчивости методом Фарадея, регистрация спектров РФЭС, XANES, а также синтез и структура исследуемых образцов.

**Третья глава** содержит результаты изучения биядерных комплексов  $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}(\text{I}), \text{Tb}(\text{II}), \text{Dy}(\text{III}), \text{Ho}(\text{IV})$  и  $\text{Er}(\text{V})$ ). Получены и приведены значения констант Кюри и Вейсса, значения эффективных магнитных моментов, описаны корреляции между структурными данными и константами обменного взаимодействия. Во всех биядерных комплексах обнаружены ферромагнитные обменные взаимодействия, за исключением комплекса с Ho, в котором обнаружено антиферромагнитное обменное взаимодействие. Показано, что все обменные взаимодействия являются косвенными и реализуются между парамагнитными центрами через цианомостиковые лиганды.

В **четвертой главе** приведены результаты исследований четырех- и пятиядерных комплексов  $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ). Данные комплексы характеризуются обменными взаимодействиями, которые преимущественно имеют антиферромагнитный характер. Различия в характере обменных взаимодействий в температурном диапазоне 80-300 К связаны с различными длинами связей Ln-O. Описана корреляция между константами обменного взаимодействия и энергией связи O1s кислорода в позиции t-O для четырехядерных комплексов лантаноидов, которая позволяет сделать вывод, что обменные взаимодействия осуществляются через атомы кислорода в позиции t-O (косвенный механизм).

В **заключительной части** диссертации сформулированы основные результаты, полученные в ходе работы, среди которых следует выделить совокупность установленных магнитных параметров широкого ряда 2-х, 4-х и 5-ти ядерных комплексов лантаноидов (эффективные магнитные моменты, константы Кюри, Вейсса), выявленные особенности магнетизма, корреляции между различными свойствами изученных комплексов.

Приведенный в диссертации **список цитированных научных работ** является достаточно объемным, полным по охвату, современным, что характеризует обстоятельность проведенных исследований.

Наряду с отмеченными позитивными моментами, диссертации Андреевой А.Ю. присущи и **некоторые недостатки**:

1. Недостаточно полно описаны детали РФЭС: например, не указана энергия пропускания анализатора, каким именно излучением возбуждались

приведенные в диссертации спектры, какие значения энергий связи были взяты для реперов, для базовых компонентов, как осуществлялась пробоподготовка и минимизация влияния поверхностных загрязнений, особенно учитывая высказывания о наличии в исследуемых образцах примеси (с.72);

2. Не понятна роль диссертанта в приводимых данных РСА (таблицы 1, 2, 5, 6, 7 и т.д.);

3. Разложение полос С 1s-электронов на компоненты (рис. 16, 17) и их отнесение, приведенное в диссертации, представляется неоднозначным. То же относится и к спектрам О 1s (рис. 53, 54, 55);

4. Недостаточной, по нашему мнению, является информация по процедуре моделирования XANES-спектров (методы, приближения, исходные данные, параметризация, программы, результаты);

5. Некоторые рисунки (рис. 5, 8, 15, 35, 36) имеют низкую информативность, не позволяют судить об обсуждаемых фактах;

6. Имеются многочисленные описки, опечатки, неточности (например, не совсем правильно указано название конференции РЭСХС-2016, присутствует ошибка в формуле (6) и не описаны некоторые фигурирующие в ней величины  $E^0$ ,  $E^1$ ,  $E^2$ , в разных местах используются разные обозначение постоянной Больцмана, магнетона Бора, имеется два рисунка с номером 57 и т.д.).

Отмеченные замечания не носят принципиального характера, не умаляют научную значимость диссертации. В целом, она отвечает принятым требованиям, ее актуальность, новизна, достоверность и практическая ценность результатов не вызывают сомнений, полученные результаты в достаточной степени аргументированы, апробированы на многочисленных научных форумах и представлены в научных публикациях, автореферат диссертации полно и правильно отражает основные нюансы работы.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия по пунктам: 1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; 3. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях».

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы в организациях, занимающихся изучением и созданием магнитных материалов, в учебных заведениях: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Уральский

федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН и др.

Т.о., диссертационная работа Андреевой А.Ю. «Исследование косвенных обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов ( $\text{Ln(III)} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb}$ )» является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены новые данные в области магнетохимии многоядерных комплексов лантаноидов, она соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (редакция от 01.10.2018), а ее автор – Андреева Александра Юрьевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

Устинов Александр Юрьевич

Главный научный сотрудник лаборатории электронного строения и квантово-химического моделирования кафедры общей и экспериментальной физики Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета доктор физико-математических наук (01.04.14 - Теплофизика и молекулярная физика), профессор.

Согласен на обработку персональных данных.

19.12.2019

Адрес: 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

Тел.: 8(423)265242, 879146873307, факс: 8(423)2432315

E-mail: rectorat@dvfu.ru; ustinov.ai@dvfu.ru

