

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Зыкина Михаила Александровича** «Фосфаты со структурой апатита, содержащие ионы 3d-металлов в гексагональных каналах, как новые мономолекулярные магниты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Мономолекулярные магниты, а также магниты в виде одиночных цепочек дают возможность изучения фундаментальных вопросов физики, таких как низкоразмерные магнитные свойства, медленная релаксация намагниченности, квантовое туннелирование или квантовая интерференция. С практической точки зрения такие магниты на основе одной молекулы могли бы использоваться в различных важных областях, например: хранение и обработка данных, квантовые компьютеры, спинтроника, низкотемпературное магнитное охлаждение. Одним из характерных свойств соединений, которые относятся к классу мономолекулярных магнитов, является медленная магнитная релаксация намагниченности при низких температурах. Это явление возникает благодаря отрицательной одноосной магнитной анизотропии (D), действующей на основное высокоспиновое состояние (S), в результате чего генерируется энергетический барьер, препятствующий инверсии спина ($U = S^2 |D|$). Теоретические представления о магнитной релаксации, основанные на работах Абрагама и Блани по теории парамагнитного резонанса, получили свое развитие в применении к молекулярным магнитам в конце 80-х - начале 90-х годов прошлого века в работах Орбаха, Вилана и др. Одной из наиболее известных работ по изучению медленной магнитной релаксации в больших магнитных молекулах является работа Жака Вилана, опубликованная в 1994 году. На примере кластера ацетата марганца с двенадцатью ионами марганца в молекуле он показал, что релаксация магнитного момента должна быть обусловлена спин-решеточными взаимодействиями, которые, в свою очередь, для кластера Mn_{12} в большей степени, связаны с влиянием кристаллического поля. Нужно было в объяснении полученное экспериментально огромное время релаксации (при 2К – около 2 месяцев). Процесс релаксации в данном конкретном случае состоял в том, чтобы из основного состояния с минимальной энергией $|s\rangle$ переместиться в другое состояние с минимальной энергией $|-s\rangle$, пройдя вверх и затем вниз ряд промежуточных состояний, число которых зависит от величины спина, то есть преодолеть каскад. Для того, чтобы сосчитать

скорость релаксации, Виллан обобщил известный из парамагнитного резонанса механизм Орбаха, в котором рассматривается лишь одно высокоэнергетическое возбужденное состояние, на случай каскада промежуточных состояний. Оценки показали, что полученные экспериментально большие времена релаксации не противоречат теории. За последние более чем двадцать лет основные теоретические представления о физической сущности явления практически не изменились. Выработанные четкие критерии, по которым то или иное соединение можно отнести к мономолекулярным магнитам, разработанный протокол изучения магнитных свойств подобных объектов, а также заманчивые возможности практического применения привели к всплеску научного интереса к молекулярным магнитам, который не иссяк и по сей день. Ведущие научные школы, объединяющие специалистов в различных областях химии (неорганической, органической, химии конденсированного вещества и пр.), включились в поиск новых молекулярных магнитов. Уже в 1993 году вышла интересная монография Оливье Кана, посвященная молекулярному магнетизму. В настоящее время активные исследования по этой теме все также ведутся во Франции в ведущих научных лабораториях, равно как и по всему миру. Диссертация М.А. Зыкина посвящена изучению соединений ионов 3 *d*-металлов в составе стабильной неорганической матрицы со структурой апатита, обладающих свойствами мономолекулярных магнитов. В связи с вышесказанным **актуальность** выбранной тематики не вызывает сомнения.

Оппонируемая диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, содержащего 191 наименование, а также приложений. Материал диссертации изложен на 170 страницах, иллюстрирован 115 рисунками и 34 таблицами.

Во введении адекватно отражена актуальность работы, сформулирована цель и сопутствующие ее достижению, задачи исследования. Автором диссертации показано, что линейные структурные фрагменты [O-Cu-O], встроенные в матрицу апатита обладают спином $S=1$, что соответствует степени окисления меди +3. Кроме того, автором обнаружено, что ионы меди и кобальта, встраивающиеся в гексагональные каналы фосфатов со структурой апатита, обладают свойствами мономолекулярных магнитов. Эти данные являются новым фундаментальным результатом и приведены в подразделе «**научная новизна**». Также во введении показана практическая значимость работы и личный вклад диссертанта в данную работу.

Подробный и одновременно очень конкретный и систематичный литературный обзор оппонируемой диссертации с одной стороны охватывает наиболее важные достижения в области химии соединений со структурой апатитов (в частности фосфатов), с другой стороны может служить практически методическим пособием по поиску и изучению вновь синтезированных соединений со свойствами молекулярных магнитов. Тщательно прописан протокол изучения магнитных свойств, разобраны конкретные примеры. На основании литературных данных сделаны выводы об актуальности и перспективах исследования, направлении поиска новых соединений, их составе и структуре. Обоснована важность поиска новых стабильных неорганических матриц, позволяющих получать изолированные линейные ионы *d*-металлов, перспективных для получения одноядерных магнитов с большими значениями высоты энергетического барьера перемагничивания. Показано, что структура апатита является удобной матрицей для введения линейных структурных фрагментов, содержащих ион переходного металла. Обсуждены возможные сложности в определении степени окисления введенных в структуру ионов меди. Сформулированы задачи исследования.

Экспериментальная часть содержит описание методов синтеза поликристаллических и монокристаллических образцов, методик исследования кристаллической структуры, магнитных (как в постоянном, так и в переменном внешнем магнитном поле) и спектроскопических (спектры ИК и КР, спектры диффузного отражения в УФ и видимой области, спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди) свойств исследуемых фосфатов.

Экспериментальные результаты изложены в главах 5-8. Методом твердофазного синтеза при температуре 1100°C были получены фосфаты стронция состава $Sr_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_x(O_2)_y(OH)_{2-3x-2y}(O)_{x-\delta}$, где *x* задавали равным *x* = 0; 0,1; 0,2; 0,6; $M_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_{0.2}(O_2)_y(OH)_{1.4-2y}(O)_{0.2-\delta}$ (*M* = Ca, Ba), а также фосфаты стронция, содержащие в гексагональных каналах ионы никеля $Sr_{10}(PO_4)_6(NiO_2)_{0.6}(O_2)_y(OH)_{0.8-2y}$ и кобальта $Sr_{10}(PO_4)_6(CoO_2)_x(O_2)_y(OH)_{2-2x-2y}$ (*x* = 0,1; 0,4; 0,6). Также методом кристаллизации из расплава были выращены монокристаллы фосфата стронция, содержащего в гексагональных каналах ионы меди и кобальта. Необходимость исследования образцов с *x* = 0, не содержащих в гексагональных каналах переходных металлов, была продиктована тем, что наряду с ионами $[O-M-O]^{n-}$ в гексагональные каналы в процессе синтеза могут встраиваться также и пероксид-ионы. Все образцы были тщательно охарактеризованы, при этом использовались самые передовые методы исследования. Образование пероксид-ионов доказано методом иодометрического

титрования, спектроскопическими методами. Рентгенографические исследования проводили для всех образцов. Все рентгенограммы приведены в диссертации. Рентгенограммы для двух образцов, наиболее отличающихся по соотношению диамагнитных и парамагнитных ионов меди, были получены на синхротронном источнике. Уточнение структуры по данным порошковой дифракции проводили методом Ритвельда с использованием полнопрофильного анализа. Структурные исследования позволили определить влияние пероксид-ионов на кристаллическую структуру апатита, закономерности встраивания пероксид-ионов в гексагональные каналы при различных условиях отжига. Показано, что внутри гексагональных каналов существует 6 позиций, по которым распределены атомы кислорода. Сравнение положения кислородных атомов помогло отнести кислород к различным типам ионов (пероксид- и гидроксид-ионам). Вообще структурная часть диссертации выполнена основательно, проведен сравнительный и весьма трудоемкий анализ различных экспериментов, сделаны конкретные интересные выводы.

Однако наиболее интригующая история, на мой взгляд, начинается с главы 6, в которой обсуждаются фосфаты стронция со структурой апатита, содержащие ионы меди в гексагональных каналах. Введение меди в структуру апатита сопровождается не только возникновением окраски, но и вопросами о том, в какой степени окисления она там присутствует. Традиционно для ответа на этот вопрос исследовали магнитную восприимчивость. Определили также концентрацию окисляющих ионов титрованием. Оказалось, что обратная восприимчивость от температуры подчиняется закону Кюри, то есть апатит стронция, содержащий ионы меди, является парамагнетиком. Однако парамагнитный отклик очень слабый, согласно значению константы Кюри, не достигающей и 0.05 э.м.е. К/моль. Казалось, предположение, что часть меди находится в диамагнитном состоянии Cu^{+1} , а часть в парамагнитном Cu^{+2} могло быть вполне удовлетворительным. Однако, зарегистрировать Cu^{+2} не получается. По константе Кюри – парамагнитный сигнал меньше, чем $C = 0.091$ э.м.е. К/моль для Cu^{+2} ; $S = 1/2$. Сигнал ЭПР отсутствует. В спектрах КР – ИК, приведенных в работе, - лишь подтверждение наличия линейного фрагмента О-Сu-О. Сравнение заселенностей позиции меди для образца, отожженного в аргоне и кислороде, показывает лишь то, что заселенность не отличается и соответствует номинальному составу. С расстоянием медь-кислород из рентгеноструктурных данных все еще сложнее, но это я отразила в вопросах. Дальше все становится еще интереснее. Зависимость намагниченности от величины внешнего поля для парамагнетика при низких температурах аппроксимировали функцией Бриллюэна.

Оказалось, что экспериментальная кривая неудовлетворительно описывается моделью со спином $S=1/2$, а для спина $S=1$ совпадение очень хорошее. Автор предположил, что парамагнитный отклик обуславливается трехвалентной медью в высокоспиновом состоянии. Чтобы доказать возможность такого экзотического устойчивого состояния окисления был задействован целый арсенал методов. Поскольку было доказано, что медь в независимости от степени окисления занимает одну и ту же структурную позицию и, наиболее вероятно, в составе изолированного иона $[O-Cu-O]$, было проведено квантово-химическое моделирование такого структурного фрагмента. Было обнаружено, что высокоспиновое ($S=1$) триплетное состояние энергетически более выгодно, чем синглетное, причем выигрыш по энергии составляет 110 кДж/моль . Сделали XANES и EXAFS. Анализ пиков в спектрах XANES показал, что в образцах присутствует как медь в степени окисления $+1$, так и медь в степени окисления $+3$. В результате можно представить, что в структурной матрице апатита находится стабилизированный изолированный парамагнитный ион переходного металла со спином $S=1$ в линейной координации с $KЧ = 2$, а также большим отрицательным параметром расщепления в нулевом поле. Другими словами, возникла ситуация в которой возможно частичное размораживание орбитального момента и возникновение свойств медленной релаксации намагниченности. Далее тщательно, со всей присущей диссертанту аккуратностью образцы фосфата стронция были охарактеризованы полным набором стандартных методов, которые принято использовать при исследовании мономолекулярных магнитов. Выявлена магнитная анизотропия, проведены измерения в переменном магнитном поле в различных внешних магнитных полях и при различных температурах. Оценена величина параметра расщепления в нулевом поле, приведены полевая и температурная зависимости времени релаксации, определена высота энергетического барьера перемагничивания. Аналогичные свойства исследованы для кальциевого и бариевого фосфатов, содержащих ионы меди, а также для стронциевого фосфата, в гексагональные каналы которого встроены ионы кобальта и никеля. В результате начинавшаяся достаточно необычно история про определение валентности парамагнитного иона меди закончилась положительно изучением перспективного магнитного материала.

Использование широкого спектра инструментальных методов исследования обуславливают **достоверность** всех полученных результатов. Все образцы полностью охарактеризованы.

Практическая значимость работы несомненна, поскольку в работе предложены новые мономолекулярные магниты, обладающие характеристиками, сравнимыми или

превосходящими существующие аналоги, при этом характеризующиеся химической стабильностью и устойчивостью на воздухе. Кроме того, предложенная матрица со структурой апатита позволяет использовать ее для встраивания целого ряда ионов со свойствами мономолекулярных магнитов.

Работа хорошо оформлена, изложена литературным языком, легко читается. Существенных замечаний к работе, которые ставили бы под сомнение достоверность результатов, нет. Однако избежать вопросов и замечаний не удастся.

Вопросы и замечания.

1. КР- и ИК –спектры обсуждаются с точки зрения доказательства существования линейного фрагмента O-Cu-O. Существуют ли в спектрах, быть может в другом диапазоне, какие-либо пики, указывающие на существование связей Cu-OH?
2. На стр. 94 есть фразы, которые требуют пояснения, а именно: «если в образцах, отожженных в токе аргона, практически все окисляющие ионы представляют собой пероксид-ионы, то в отожженных на воздухе образцах значительная их часть – это ионы меди в повышенной степени окисления. При этом наблюдается некоторое уменьшение концентрации пероксид-ионов.». Что здесь относится к окисляющим ионам, и почему в отожженных на воздухе образцах уменьшилась концентрация пероксид-ионов?
3. Рис. 6.14, 6.15 (стр. 102, 103). В спектрах XANES действительно присутствуют пики, относящиеся к Cu^{+1} . С помощью подробного анализа интенсивных пиков (пики разлагаются, вычитается фон), относящихся к одновалентной меди «вытягиваются» составляющие, относящиеся, возможно, к трехвалентной меди. Однако область возможного существования пиков от двухвалентной меди (8974 эВ) не анализируется.
4. В спектрах EXAFS для восстановленного и окисленного образцов обнаружены anomalно короткие расстояния для Cu-O: 1.78 и 1.75 Å, появление которых автор объясняет тем, что медь находится в повышенной степени окисления, имея в виду +3. Однако, где тогда расстояния (1.83 – 1.85 Å), типичные для Cu^{1+} -O, ведь согласно результатам исследований в образцах медь находится преимущественно в состоянии Cu^{1+} ?
5. Стр. 106. на рис. 6.18 представлены результаты моделирования $M(H)$ образца с $x = 0.2$ функцией Бриллюэна для $S=1/2$ и $S=1$. Утверждается, что $M(H)$ удовлетворительно описывается с $S=1$ и «аналогичные результаты были получены для остальных измеренных образцов (рис. 6.19). Можно предположить, что речь идет об образцах с другой концентрацией меди, однако, судя по надписям на рисунке, речь идет об одном и том же образце с $x = 0.2$, отожженном в разных условиях. Возникает два вопроса: а) существуют

ли результаты моделирования для образца с большей концентрацией меди?; б) кривые на рис. 6.19 также описываются функцией Бриллюэна с $S=1$?

6. В разделе 5.3 на основании данных об уточненной структуре делается вывод о возможности существования: «большого количества позиций внутри канала, по которым распределены атомы кислорода». Не исключается внедрение сверхстехиометричных атомов кислорода, а также большое количество вакансий». Учитывая такое разнообразие возможностей не очень понятно, почему авторы считают, что ионы меди находятся только в изолированных фрагментах $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^n$, соседствующих с вакансиями. Ведь ранее для подобных структур не исключалось образование цепочек $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-]$. Не рассматривается возможность образования фрагментов с пероксидными мостиками $[-\text{Cu}^{3+}-\text{O}^--\text{O}^--\text{Cu}^{2+}-]$. Кроме того, в тех же каналах существует кислород, который относится к гидроксид-ионам, с которыми медь также может взаимодействовать.

7. С какой целью проводились оценки концентрации парамагнитных центров, и где эти данные используются в работе? Следуя логике развития работы у автора на этом этапе (разд. 6.7.4) еще не собраны доказательства того, что вся парамагнитная медь в образце (40%) это- Cu^{3+} ($S=1$). Поэтому оценки, приведенные в таблице 6.7, на мой взгляд, являются достаточно грубыми и отражают лишь тенденцию изменения количества «восстановленной» меди Cu^{1+} в зависимости от жестких восстановительных условий отжига.

В целом диссертация М.А. Зыкина представляет собой законченное научное исследование, в ходе которого решена задача по поиску новых мономолекулярных магнитов, встроенных в стабильную неорганическую матрицу соединений со структурой апатита. Результаты исследования могут иметь большое значение для развития, в том числе, таких современных областей науки, как спинтроника и квантовые вычисления.

Результаты работы представлены на 3 конференциях, основные положения и выводы диссертации отражены в 4 публикациях в международных научных журналах. Основное содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Личный вклад автора не вызывает сомнений.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела и удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от 30.07.2014 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автор диссертационной работы – Зыкин Михаил Александрович – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент
ведущий научный сотрудник ИОНХ РАН,
доктор химических наук

Эллерт Ольга Георгиевна

12.11.2015

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31
телефон: +7 495 954-24-42
e-mail: oellert@yandex.ru

Подпись О.Г. Эллерт удостоверяю
Ученый секретарь ИОНХ РАН, д.т.н.



А.А. Вошкин

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Зыкина Михаила Александровича

«Фосфаты со структурой апатита, содержащие ионы 3d-металлов в гексагональных каналах, как новые мономолекулярные магниты»

по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Фамилия, имя, отчество	Эллерт Ольга Георгиевна
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена кандидатская)	Доктор химических наук 02.00.04 – «Физическая химия»
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, www.igic.ras.ru, info@igic.ras.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Должность	Ведущий научный сотрудник
Публикации по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» по химическим наукам (4-5 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года)	
1. A.V. Egorysheva, O.G. Ellert , Y.V. Zubavichus, O.M. Gajtko, N.N. Efimov, R.D. Svetogorov, V.Y. Murzin. New complex bismuth oxides in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ system and their properties //Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – V. 225. – P. 97-104.	
2. A.V. Egorysheva, T.I. Milenov, O.G. Ellert , G.V. Avdeev, P.M. Rafailov, N.N. Efimov, V.M. Novotortsev. Magnetic glass-ceramics containing multiferroic BiFeO_3 crystals //Solid State Sciences. – 2015. – V. 40. – P. 31-35.	
3. А.В. Егорышева, В.Д. Володин, О.Г. Эллерт , Н.Н. Ефимов, В.М. Скориков, А.Е. Баранчиков, В.М. Новоторцев. Механохимическая активация исходных компонентов для твердофазного синтеза BiFeO_3 //Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. - №3. – С. 308-315.	

4. **О.Г. Эллерт**, М.В. Цодиков, С.А. Николаев, В.М. Новоторцев. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализа промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов //Успехи химии. – 2014. – Т. 83. - №8. – С. 718-732.

5. A.V. Egorysheva, **O.G. Ellert**, Y.V. Maksimov, V.D. Volodin, N.N. Efimov, V.M. Novotortsev. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_x$ system //Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 579. – P. 311-314.

Официальный оппонент

д.х.н. Эллерт О.Г.

Верно

Ученый секретарь ИОНХ РАН

д.т.н. Вошкин А.А.

МП

« 1 » октября 2015 г.

Подпись руки тов. Вошкина А.А.
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

