

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

Работа посвящена синтезу различных фосфатов (стронциевых, кальциевых и бариевых) со структурой апатита, содержащих ионы 3d-металлов (Cu, Co, Ni) в гексагональных каналах, и исследованию их структуры и магнитных свойств. Главным результатом этой работы является обнаружение первых одноядерных мономолекулярных магнитов на основе купратов(III). Мономолекулярные магниты являются в настоящее время наиболее “горячей точкой” молекулярного магнетизма. Обнаружение в 1993 году первых молекулярных наноманитов, которые в английской литературе называются single-molecule magnets (SMMs), а в русской – мономолекулярными или мономолекулярными магнитами, привело к бурному развитию этой области, что связано с особой спецификой магнитных свойств SMMs. Мономолекулярные магниты проявляют при гелиевых температурах необычные магнитные свойства (супермагнетизм, медленная магнитная релаксация, квантовое туннелирование намагниченности, квантовая интерференция, магнетокалорический эффект и др.) в масштабе одной молекулы. Эти объекты представляют большой интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и практических приложений. Создание молекулярных наноманитов с высокими (азотными и тем более комнатными) температурами блокирования намагниченности (T_b) может привести к технологическим прорывам в области информационных технологий, квантовых компьютеров, молекулярной спинтроники. В частности, с молекулярными наноманитами связывают перспективы создания элементов памяти с гигантской плотностью записи информации (100 гигабит/см²). Первые молекулярные наноманиты по своей химической природе представляли собой полиядерные комплексы металлов с органическими лигандами, их особые магнитные свойства определяются двумя параметрами: большим спином и значительной одноосной магнитной анизотропией ($D < 0$). В дальнейшем стало очевидно, что высокая магнитная анизотропия является наиболее значимым параметром для высоты энергетического барьера намагниченности. Оказалось, что используя в качестве металлов-комплексобразователей элементы с большим орбитальным моментом и лиганды определенной геометрии можно значительно увеличить магнитную анизотропию, что привело к открытию в 21 веке так называемых одноядерных мономолекулярных магнитов (single-ion magnets, SIMs). Учитывая всё вышесказанное, можно однозначно сказать, что работа М.А. Зыкина является актуальной и находится на переднем плане современной науки. Следует также отметить, что подавляющее большинство молекулярных наноманитов являются по своей природе комплексами металлов с органическими лигандами, тогда как работа Зыкина посвящена получению неорганических одноядерных мономолекулярных магнитов, которых в литературе известно очень мало.

Диссертация состоит из введения, 7 глав и выводов. Работа изложена на 170 страницах, содержит 115 рисунков, 34 таблицы и список литературы из 191 наименования. Литературный обзор включает две главы (2 и 3). В первой из них обобщены литературные данные по синтезу и структуре фосфатов со структурой апатита. Значительное внимание уделено вопросу замещения гидроксид-ионов в каналах этих фосфатов на ионы переходных металлов. Во второй главе обзора рассмотрены природа мономолекулярного магнетизма, особенности свойств мономолекулярных магнитов и анализ этих свойств, отдельная часть главы посвящена подробному рассмотрению практически всех известных

на сегодня одноядерных мономолекулярных магнитов. Обсуждение с диссертантом его работы показало, что он хорошо ориентируется в вопросах физики мономолекулярного магнетизма. Литературный обзор вводит читателя в тематику диссертации и позволяет лучше оценить новизну и оригинальность работ диссертанта.

Четвертая глава представляет собой экспериментальную часть диссертации. В ней описаны методики синтеза исходных фосфатов и фосфатов, допированных ионами переходными металлов (Cu, Co, Ni) и методы их исследования. Следует отметить большой объем выполненной диссертантом работы, связанной с изучением влияния термообработки образцов (условий отжига и закалки) на структуру и свойства образцов. Автору удалось получить монокристаллы стронциевого фосфата, допированного ионами меди и кобальта, и исследовать их кристаллическую структуру методом рентгеноструктурного анализа. Для идентификации образцов и изучения их свойств диссертант использовал около 10 различных химически и физических методов, в которых он хорошо ориентируется.

В последующих главах (5-8) представлено обсуждение результатов. Глава 5 посвящена исследованию влияния условий синтеза гидроксоапатита стронция на образование пероксид-ионов в каналах. Было установлено, что пероксид-ион всегда присутствует в образцах, отожженных на воздухе, в токе аргона и в токе кислорода при температурах 900-1200 °С. Однако его содержание резко возрастает после отжига в токе кислорода и при повышении температуры синтеза. Методом Ритвельда были проанализированы рентгенограммы поликристаллических образцов и установлено, что пероксид-ионы встраиваются в центр гексагонального канала между плоскостями стронциевых треугольников.

Глава 6 является самой большой по объему. Она посвящена изучению влияния соотношения исходных реагентов ($\text{Sr:P:Cu} = 10,1:6:\text{X}$), реакционной среды (аргон, воздух, кислород), температуры отжига и способа закалки на окраску и электронное состояние меди в допированных образцах фосфатов стронция. Для этого автором был задействован целый комплекс химических и физических методов. Специальный раздел посвящен изучению магнитных свойств полученных образцов методом сквид-магнитометрии. Было установлено, что во всех образцах независимо от условий отжига часть меди находится в диамагнитном одновалентном состоянии, а часть в парамагнитном состоянии. Соотношение между этими частями сильно зависит от газовой среды, в которой происходит отжиг. Концентрация парамагнитных ионов меди увеличивается на порядок после отжига в атмосфере кислорода по сравнению с отжигом в аргоне. Отжиг в кислороде приводит также к сильному окрашиванию образцов. В то же время температура отжига (900-1200 °С) слабо влияет на окраску и магнетизм образцов, но значительно повышает концентрацию пероксид-ионов. Исследование спектров рентгеновского поглощения образцов с разным соотношением парамагнитных и диамагнитных ионов меди позволило диссертанту сделать вывод о трехвалентном состоянии парамагнитной меди. Этот вывод был подтвержден изучением магнитных свойств образцов, из которого следовало, что медь находится в высокоспиновом состоянии с $S=1$. Хотя до работ Зыкина в литературе было известно, что медь в допированных образцах стронциевых фосфатов присутствует в диамагнитном (Cu^+) и парамагнитном состояниях, диссертант впервые установил зарядовое состояние парамагнитной меди ($3+$) в этих соединениях. Согласно данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа медь находится в центре гексагонального канала между плоскостями стронциевых треугольников и связана с двумя атомами кислорода. Следует отметить, что в структуре локализуется только один тип меди. Линейная трехатомная геометрия медного иона хорошо согласуется с данными КР, ИК и EXAFS спектров. Исследование кристаллических структур по методу Ритвельда на порошках двух образцов, сильно отличающихся по содержанию парамагнитных и диамагнитных центров, показало, что положение меди в решетке и ее окружение практически одинаково в диамагнитных и парамагнитных образцах. Это означает, что из-

за существующего в каналах беспорядка по кислороду не удается различить позиции купратов одновалентной и трехвалентной меди, что приводит к неопределенности в расположении этих купратов относительно друг друга. Медь в разных состояниях окисления (+1 и +3) всегда присутствует в каналах допированного стронциевого апатита, но соотношение между этими состояниями, как показал диссертант, можно регулировать.

Анализ кривых намагниченности медьсодержащих фосфатов с большим содержанием парамагнитной меди при разных температурах (2К-5К) в поля до 7 Т привел диссертанта к заключению, что эти кривые можно описать только в случае большой величины магнитной анизотропии D . Оценка этого параметра дала значение -390 см^{-1} . Близкое значение D было также получено из сравнительного анализа кривых намагниченности до и после приложения поля 7 Т. Большое по модулю отрицательное значение D дало основание ожидать проявления свойств мономолекулярного магнита и провести измерения в переменном магнитном поле на предмет существования медленной релаксации спина. Действительно, уже в нулевом постоянном магнитном поле наблюдается частотная зависимость мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (χ''), однако, частотные максимумы при температурах 2К-9К вероятно лежат в области частот выше 1000 Нз. При наложении внешнего магнитного поля 1.5 кЭ эти частотные максимумы появляются уже в области аппаратных частот (1-1000 Нз) и с увеличением температуры сдвигаются в сторону больших частот, что характерно для мономолекулярных магнитов. В большинстве известных на сегодня одноядерных мономолекулярных магнитах максимумы на частотных зависимостях χ'' появляются только при наложении внешнего постоянного магнитного поля, что связано с подавлением в них быстрого процесса квантового туннелирования намагниченности. Исходя из положения частотных максимумов при разных температурах в различных внешних магнитных полях, диссертант проанализировал зависимости времени релаксации от температуры ($\ln \tau$ vs $1/T$, $\tau = \tau_0 \exp(\Delta\tau/k_B T)$, $\tau = 1/2\pi\nu$). В области температур 6-10 К эти зависимости имеют линейный характер. Из них была определена высота энергетического барьера намагниченности ($U_{\text{eff}} = 45 \text{ см}^{-1}$), которая не зависела от величины приложенного внешнего магнитного поля (700-6000 Э). В области низких температур ($>6 \text{ К}$) эти зависимости отклоняются от линейного поведения, что связано с существенным вкладом туннелирования при низких температурах даже при приложении внешнего магнитного поля. Уменьшение концентрации парамагнитных центров в образце практически не влияет на поведение времени релаксации от внешнего магнитного поля и температуры, что свидетельствует в пользу дискретного характера купратных анионов, а не цепочек из них. Следует отметить, что полученная высота барьера существенно меньше, чем значение U , вычисленное из выражения $U = |D|S^2 = 400 \text{ см}^{-1}$. Такое значительное различие часто наблюдается в случае одноядерных мономолекулярных магнитов, в которых существенный вклад в процесс релаксации намагниченности вносит туннелирование спина. Таким образом, диссертантом получен принципиально важный результат: впервые синтезирован одноядерный мономолекулярный магнит на основе ионов меди в состоянии окисления 3+. Возникновение свойств мономолекулярного магнита вероятно связано с тем, что $\text{Cu}(3+)$ в каналах стронциевого апатита имеет линейную координацию, приводящую к расщеплению уровней с различным значением магнитного спинового квантового числа в нулевом магнитном поле. Такой эффект наблюдался, например, в комплексах $\text{Fe}(1+)$ с линейной координацией органического лиганда. О важности полученного диссертантом результата свидетельствует, в частности, тот факт, что эти результаты были опубликованы в высокорейтинговых журналах (*Chem. Comm. Chem.* и *Chem. Eur. J.*).

Глава 7 посвящена синтезу кальциевых и бариевых фосфатов со структурой апатита, содержащих в гексагональных каналах ионы меди, и исследованию их магнитных свойств. Цель этой работы состояла в том, чтобы изучить, как природа щелочноземельного катиона апатитной матрицы влияет на магнитные свойства иона [О-

Cu-O]. Исследование полученных соединений показало, что медь находится в них как в диамагнитном состоянии (Cu^+), так и в парамагнитном состоянии (Cu^{3+}) в виде аниона $[\text{O-Cu-O}]^-$. Таким образом, состояние меди в каналах этих апатитов аналогично ее состоянию в стронциевом аналоге. Из зависимостей намагниченности от поля, полученных при разных температурах, были оценены величины параметра D , которые составляют -600 см^{-1} и -67 см^{-1} для кальциевого и бариевого апатитов, соответственно. Температурная и полевая зависимости времени релаксации аналогичны зависимостям, полученным в случае стронциевого образца. Кроме существенных различий в величинах параметра D для образцов с различными щелочноземельными катионами, особенно в случае бария, также наблюдаются различия в количестве и ширине пиков на зависимостях мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты. Диссертант связывает эти различия с последовательным увеличением параметров решетки в ряду Ca, Sr, Ba и различным окружением магнитных ионов в апатитной матрице. Однако эти объяснения не кажутся убедительными, поскольку неизвестно реальное взаимное расположение одновалентных и трехвалентных купратных анионов в каналах. Имеющиеся данные рентгеноструктурного анализа не дают ответа на этот вопрос.

В последней 8-ой главе диссертации рассмотрены фосфаты стронция, содержащие ионы никеля и кобальта в гексагональных каналах. Получены монокристаллы кобальтсодержащего образца и установлено, что кобальт смещается из центра гексагонального канала в направлении ближайшего кислорода фосфатной группы, образуя угловой ион $[\text{O-Co-O}]^{2-}$, тогда как согласно литературным данным никель встраивается в центр канала, образуя линейный ион $[\text{O-Ni-O}]^{2-}$. Из анализа зависимостей χT vs T были определены величины параметра D для обоих соединений. Для кобальтсодержащего образца D имеет отрицательное значение (-28.6 см^{-1}), то есть присутствует ось легкого намагничивания, тогда как в случае никельсодержащего образца D – положительна (59 см^{-1}), анизотропия типа “легкая плоскость”. Исследование магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле показало, что фосфат стронция, содержащий ионы кобальта в гексагональных каналах, является одноядерным мономолекулярным магнитом, измеренные полевая и температурная зависимости похожи на зависимости, наблюдаемые в медьсодержащих фосфатах. В то же время никельсодержащий образец не обладает свойствами мономолекулярного магнита. В отличие от фосфата, допированного медью, высота барьера (51 см^{-1}) для образца, содержащего ионы $[\text{O-Co-O}]^{2-}$, близка к ожидаемому значению, $U = (S^2 - 1/4) |D| = 57.2 \text{ см}^{-1}$. Соответствие в данном случае высоты барьера теоретическому значению диссертант объясняет тем, что в отличие от трехвалентной меди ($S = 1$) Co^{2+} имеет полуцелый спин ($S = 3/2$). Известно, что для систем с полуцелым спином туннелирование, понижающее барьер, менее существенно.

По диссертации есть несколько замечаний и рекомендаций.

1. В литературном обзоре диссертации рассмотрены полиядерные и особенно подробно одноядерные мономолекулярные магниты. В то же время диссертант даже не упомянул такой класс молекулярных наномангнитов как одноцепочечные магниты (single-chain magnets, SCMs), которые были открыты в 2001 г. В настоящее время это направление активно развивается, с ним, в частности, связывают надежды на получение молекулярных наномангнитов с высокими температурами блокирования намагниченности, которая к настоящему времени достигла 14 К.

2. По оценкам диссертанта параметр D , характеризующий одноосную магнитную анизотропию, составляет -600 см^{-1} и -400 см^{-1} для кальциевого и стронциевого фосфатов, допированных медью. В виду важности параметра D , характеризующего одноосную магнитную анизотропию, следует попытаться определить его величину прямым методом, используя высокочастотный ЭПР.

3. Частотная зависимость мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости наблюдается не только в случае суперпарамагнетиков, но и спиновых стекол. В этой связи полезно оценивать относительные изменения температуры

максимума χ'' с частотой, так называемый параметр Майдаша (Mydosh), который для мономолекулярных магнитов должен составлять 0.1-0.3. Хотя сомнений нет, что диссертант синтезировал именно мономолекулярные магниты, параметр Майдаша следовало бы оценить.

4. В процессе синтеза допированных медью фосфатов происходит окисление Cu^{2+} до Cu^{3+} . В то же время в тех же условиях при допировании кобальтом его окислительное состояние (2+) не меняется. Хотя окисление до Co^{3+} вполне возможно на воздухе при высоких температурах, этот вопрос в диссертации не обсуждается.

5. Остается открытым вопрос о взаимном расположении в каналах купратов трехвалентной и одновалентной меди.

Отмеченные недостатки не затрагивают суть работы. Диссертация М.А. Зыкина представляет собой достаточно полное и глубокое научное исследование, проведенное на высоком уровне. В результате исследований получен принципиально важный результат: открыт новый класс одноядерных мономолекулярных магнитов. Работа диссертанта имеет хорошие перспективы для дальнейшего развития в плане синтетического поиска новых мономолекулярных магнитов.

Определяющий личный вклад автора на всех этапах выполнения работы не вызывает сомнений. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Зыкина Михаила Александровича "Фосфаты со структурой апатита, содержащие ионы 3d-металлов в гексагональных каналах, как новые мономолекулярные магниты" 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, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, а ее автор М.А. Зыкин несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Главный научный сотрудник ИПХФ РАН
доктор химических наук,
профессор

Ягубский Э.Б.

Подпись Э.Б. Ягубского
Ученый секретарь ИПХФ РАН
доктор химических наук

Психа Б.Л.

17.11.2015 г.

Адрес рецензента: пр. Академика Семенова, 1, Ногинский р-н, г Черноголовка,
Московская обл., 142432, ИПХФ РАН
Телефоны: (49652) 2-11-85, (49652) 2-37-59
Электронная почта: <yagubski@icp.ac.ru>, <yagubski@gmail.com>

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	Ягубский Эдуард Борисович
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	142432, Московская обл., Ногинский район, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1, http://www.icp.ac.ru/ , director@icp.ac.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук
Должность	Главный 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. V.A. Kopotkov, V.D. Sasnovskaya, D.V. Korchagin, R.B. Morgunov, S.M. Aldoshin, S.V. Simonov, L.V. Zorina, D. Schaniel, T. Woikie, E.B. Yagubskii . The first photochromic bimetallic assemblies based on Mn(III) and Mn(II) Schiff-base (salpn, dapsc) complexes and pentacyanonitrosylferrate //CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – P. 3866-3876.	
2. V.A. Kopotkov, E.B. Yagubskii , S.V. Simonov, L.V. Zorina, D.V. Starichenko, A.V. Korolyov, V.V. Ustinov, Y.N. Shvachko. Heterometallic complexes combining $[Mn^{III}(\text{salpn})]^+$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ units as the products of reactions between $[Mn^{III}(\text{salpn})(\text{H}_2\text{O})\text{C}(\text{CN})_3]$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ //New Journal of Chemistry. – 2014. – V. 38. – P. 4167-4176.	

3. L.A. Kushch, **E.B. Yagubskii**, S.V. Simonov, R.P. Shibaeva, E.A. Suturina, N.P. Gritsan, A.V. Sadakov, I.V. Sulimenkov. Transformation of the $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{hmp})_6]^{4+}$ core into $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{hmp})_6]^{4+}$ in the reaction of the $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ cluster with $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 32. – P. 5603-5611.
4. L.A. Kushch, V.D. Sasnovskaya, A.I. Dmitriev, **E.B. Yagubskii**, O.V. Koplak, L.V. Zorina, D.W. Boukhvalov. New single-molecule magnet based on Mn_{12} oxocarboxylate clusters with mixed carboxylate ligands, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CN}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{CH}_2\text{Cl}_2$: Synthesis, crystal and electronic structure, magnetic properties //Dalton Transactions. – 2012. – V. 41. – P. 13747-13754.
5. L.A. Kushch, V.D. Sasnovskaya, **E.B. Yagubskii**, S.S. Khasanov, S.V. Simonov, R.P. Shibaeva, A.V. Korolev, D.V. Starichenko, A.O. Anokhin, V.Y. Irkhin, Y.N. Shvachko. 1D chain coordination assembly of $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ single-molecule magnets linked by the photochromic $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ precursor //Inorganica Chimica Acta. – 2011. – V. 378. – P. 169-173.

Официальный оппонент

д.х.н. Ягубский Э.Б.

Верно

Ученый секретарь ИПХФ РАН



д.х.н. Психа Б.Л.

« 2 » октября 2015 г.