

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Муртазоева Алишера Фахридиновича
на тему: «Смешанноанионные халькогениды переходных металлов:
синтез, структура и свойства»
по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия»

Диссертационная работа А.Ф. Муртазоева посвящена синтезу и структурному анализу новых смешанноанионных халькогенидов переходных металлов, а также исследованию влияния химического состава и структуры на магнитные свойства этих соединений. В качестве **объектов исследования** были выбраны смешанные хлориды-селениты, сульфаты-селениты, сульфаты-теллуриды, теллуриды-сульфаты, селениты-селенаты-гидроксиды, теллуриды-сульфаты-хлориды $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$, $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ ($\text{A} = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$), $\text{KZn}_y\text{Cu}_{7-y}\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb}$). Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**: 1) синтез $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ в монокристаллическом виде, пригодном для подробного структурного исследования; 2) разработка методики синтеза $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$ и определение магнитных свойств этого соединения; 3) синтез соединения $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$ для проведения исследования магнитных свойств; 4) синтез недостающих представителей семейства $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и определение физических свойств этих соединений; 5) поиск селенит-селенатного аналога $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ и определение его физических свойств; 6) разработка методики синтеза $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, поиск его структурных аналогов и диагностика магнитных свойств.

Структура диссертационной работы традиционна. Работа изложена на 143 страницах (включая титульный лист и содержание), содержит 79

рисунков, 17 таблиц 30 приложений и состоит из введения, обзора литературы, описания методов синтеза и методов исследования, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 106 наименований. Основное внимание уделяется кристаллографическим и структурным аспектам указанных выше материалов, характеристике их магнитных свойств и их связи с составом и кристаллической структурой.

Актуальность данной работы определяется важностью направленного поиска фаз с магнитной подрешеткой пониженной размерности и подтверждается финансовой поддержкой Российского научного фонда (грант № 23-23-00205), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00702) и “мегагранта” № 075-15-2021-604 “Функциональные квантовые материалы”. **Достоверность** полученных результатов обеспечивается широким спектром современных высокоточных методов физико-химического анализа таких, как порошковая рентгеновская дифракция, монокристаллическая рентгеновская дифракция при различных температурах, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, измерение магнитных свойств. Полученные результаты подтверждены теоретическими расчётами в рамках теории функционала плотности (ТФП), которые играют значительную роль в достоверной интерпретации экспериментальных данных.

Научная новизна работы заключается в получении 20 новых соединений, определении и уточнении их кристаллических структур, открытии двух новых структурных типов, установлении моделей магнитных взаимодействий и взаимосвязи между размерностью катионной подрешетки и магнитной размерностью полученных фаз.

Практическая значимость работы состоит в углубленном понимании химии смешанноанионных халькогенидов, разработке и усовершенствовании методики направленного синтеза смешанноанионных халькогенидов переходных металлов, выявлении закономерностей в строении и физических

свойствах исследуемых соединений, с последующим возможным использованием для разработки новых функциональных материалов. Результаты решения и уточнения кристаллических структур включены в международные базы данных (CCDC и ICSD) и могут быть использованы в качестве справочных материалов.

Основные результаты и выводы, сформулированные в заключении ко всей работе, соответствуют основному содержанию работы и положениям, выносимым на защиту. Материалы работы в достаточной степени отражены в автореферате и полностью соответствуют научным публикациям. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 6 статей в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах, таких как Dalton Transactions, Journal of Solid State Chemistry, Journal of Alloys and Compounds, ChemPhysChem (в четырех публикациях А.Ф. Муртазов является первым автором), и 9 тезисов докладов на международных и национальных научных конференциях.

При чтении диссертации возникли следующие **замечания и вопросы**:

1. В тексте на стр. 65 утверждается, что на рис. 39 представлены данные измерения полевой зависимости намагниченности M и удельной теплоемкости C_p , для $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$, тогда как в действительности на этом рисунке представлены данные измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости.
2. В работе не обосновывается выбор величин параметра кулоновского взаимодействия U , которые могут весьма сильно различаться даже для однотипных катионов (например, $U = 4-5$ эВ для $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$, 8,5 эВ для $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$, а для $Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$ использование Хаббардовской коррекции вовсе не упоминается).
3. Модель антиферромагнитной структуры $Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$ с магнитными моментами, параллельными оси c (рис. 46а) не следует из рассчитанных

изотропных обменных интегралов (табл. 8). Для подтверждения такой модели требуется расчет магнитной анизотропии.

4. Совершенно непонятно, как рис. 46б подтверждает модель на рис. 46а.

5. В тексте на стр. 78 сообщается, что в приложении 2 приведены результаты индцирования рентгенограммы $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$. В действительности, там приведено сравнение экспериментальной и расчетной порошкограмм этого соединения. Результаты индцирования должны включать как минимум hkl , $2\theta_{\text{obs}}$, $2\theta_{\text{calc}}$ (или эквивалентные величины).

6. Требуется комментарий по сопоставлению данных расчета зонной структуры $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ методами GGA и GGA+U, которые приводят к существенно разным результатам. Так, в расчетах GGA состояния Cu 3d вносят существенный вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми, тогда как в расчетах GGA+U – практически никакого вклада. Как сопоставлять и интерпретировать эти результаты?

7. Неясно, почему не были охарактеризованы свойства $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

8. Структура $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ характеризуется высокой степенью беспорядка, результаты усреднения интенсивностей рефлексов в пространственной группе $Pnma$ показывают высокий фактор недоверности >0.17 . Проводились ли тесты на уточнение этой структуры с более низкой пространственной симметрией?

9. Построение графика зависимости параметров и объема ячейки $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ от атомного номера катиона А с двумя разными шкалами по оси ординат не дает возможности провести сравнение для различных анионов X. Также непонятно, зачем строить такие графики от атомного номера А, когда более информативной была бы зависимость от ионного радиуса А.

10. На стр. 99 утверждается, что из представления на рис. 71 видно, что телесный угол образованный атомом O2 в случае K, Rb и Cs становится

больше и минимален для Na. Однако, на рис. 71 не отмечены никакие телесные углы. Более того, телесный угол не может быть образован одним атомом.

11. В отличие от утверждения в тексте на с. 101, состав $K_{3,9}Cu_{16,3}Zn_{3,1}Te_{3,9}S_{22,2}O_{45,7}Cl_{4,9}$, определенный методом ЛРСА, совершенно не совпадает с номинальным составом $KZnCu_6TeO_4(SO_4)_5Cl = K_4Cu_{24}Zn_4Te_4S_{20}O_{96}Cl_4$, в особенности в отношении содержания меди, цинка и кислорода.

12. На с.105 не объясняется значение символов α и β в интегралах обменных взаимодействий.

13. Не объясняется, как из ЭПР спектров в Приложении 29 следует неколлинеарность магнитного порядка в $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$.

14. Несмотря на то, что в работе планировалось использовать концепцию стереохимического эффекта неподеленной электронной пары р-элементов и эффект «химических ножниц» для дизайна новых соединений (см. с. 110), ни для одной изученной структуры не проведены локализация неподеленных пар и обсуждение их роли в формировании структурных мотивов.

15. Диссертация написана доходчивым языком и хорошо оформлена, но текст диссертации содержит грамматические ошибки.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Муртазов Алишер Фахридинович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

профессор, директор Центра энергетических технологий,

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Абакумов Артем Михайлович

30.10.2023

Контактные данные:

тел.: 7(985)9616755, e-mail: a.abakumov@skoltech.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы: 121205, г. Москва, ул. Большой бульвар, д. 30, с. 1

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Тел.: 7(495)2801481 доб. 3429; e-mail: a.abakumov@skoltech.ru

Подпись сотрудника Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» Абакумова А.М. удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

Руководитель отдела
Кадрового администрирования
Гук О.С.



И.О. Фамилия

30.10.2023