

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Екатерины Андреевны Строгановой
«Интерметаллические соединения и их производные на основе
гетерометаллических
фрагментов со связями d- или f-металлов с p-металлами», представленную к
защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Необычная химическая связь и электронное строение интерметаллидов, которые как правило не удается ни описать в рамках классических теоретических подходов, ни свести к стандартным моделям, делают интерметаллические соединения объектом фундаментальных исследований. До сих пор далеко не всегда удается разработать общие принципы строения соединений даже внутри одного класса интерметаллидов или выявить четкую взаимосвязь между их кристаллическим и электронным строением и проявляемыми свойствами. Еще более сложной химическая система становится в присутствии атомов неметалла, например, халькогена. Соискательница исследовала условия синтеза, кристаллические структуры и электронное строение интерметаллидов, содержащих d-, f- и p-металлы.

Е.А. Строгановой синтезированы и охарактеризованы порошкообразные образцы и монокристаллы девяти тройных фаз $Ni_{7-x}MCh_2$ ($Ch = S, Se, Te, M = Al, Ga, In$) и $Ni_{10-x}Ga_2Ch_2$ ($Ch = S, Se$). Установлено, что все соединения относятся к структурному типу $Ni_{7-x}MCh_2/Ni_{10-x}M_2Ch_2$. Впервые было установлено ромбическое искажение тетрагональной структуры для $Ni_{5.80}GaTe_2$ и $Ni_{5.78}InTe_2$. По данным квантовохимических расчетов зонная структура для всех блочных соединений является близкой и имеет значительное сходство с таковой для прототипов их структур. Анализ топологии ELID и ELF показал наличие четырехцентровых связей $3Ni+M$ (где $M = Al, Ga, In$) как для исходных интерметаллидов Ni_3M , так и для тройных блочных соединений. Зонные расчеты также предсказывают металлическую проводимость для всех фаз. По данным магнитных измерений установлено, что все соединения, кроме $Ni_{5.63}GaSe_2$, проявляют температурно-независимый парамагнетизм, а $Ni_{5.63}GaSe_2$ –

антиферромагнетизм ниже 11 К и парамагнетизм, подчиняющийся закону Кюри-Вейса в интервале температур 160–300 К.

Синтезированы порошкообразные образцы состава $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$, где $0.2 \leq x \leq 1.0$ с шагом 0.2, и $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$, где $0.2 \leq x \leq 0.6$ с шагом 0.2. Установлено, что в $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$ заселение железом происходит преимущественно в двух из трех возможных позиций никеля при максимальном количестве железа в структуре ($x = 1.0$). Данные магнитных измерений $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$ показывают переход от парамагнетизма Паули к парамагнетизму Кюри-Вейса, а при дальнейшем увеличении концентрации железа ($x > 0.2$) — к ферромагнитному упорядочению. Показано, что в $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$ заселение железом происходит преимущественно в двух из трех возможных позиций никеля, также есть три варианта координационного окружения олова, а данные магнитных измерений показывают существенное отличие от поведения галлиевых фаз с аналогичной степенью замещения железа.

Синтезированы и охарактеризованы монокристаллы тройных интерметаллидов $\text{RE}_{16}\text{Al}_{13-x}\text{TM}_x$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{TM} = \text{Cu}, \text{Ag}$). Установлено, что соединения $\text{La}_{16}\text{Al}_{10.37}\text{Cu}_{2.61}$, $\text{La}_{16}\text{Al}_{11.06}\text{Ag}_{1.94}$, $\text{La}_{16}\text{Al}_{8.38}\text{Cu}_{0.97}\text{Ag}_{1.66}$ и $\text{Ce}_{16}\text{Al}_{8.64}\text{Cu}_{4.36}$ относятся к структурному типу $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$. Квантовохимические расчеты предсказывают для всех соединений металлический тип проводимости. Анализ топологии индикатора электронной локализации показал, что баррелян построен на $2c, 2e$ -связях, а при замещении алюминия на переходный металл происходит уменьшение или полное исчезновение областей локализации парных взаимодействий, что негативно сказывается на устойчивости фаз.

Все результаты получены с помощью современных методов исследования и отличаются высокой надежностью и достоверностью. Новизна и актуальность результатов не вызывают сомнения.

Заслуживают внимания отдельные очень полезные приемы работы и суждения соискательницы. Например, добавка йода уменьшала активационный барьер и служила катализатором: в системе Ni-Ga-Ch удалось получить три однофазных порошкообразных образца, что позволило использовать их для магнитных измерений, а два из них для уточнения кристаллической структуры полнопрофильным методом Ритвельда. Кроме этого, посредством медленного охлаждения были получены кристаллы $\text{Ni}_{7-x}\text{GaTe}_2$ очень маленького размера, но достаточного для РСТА с использованием синхротронного излучения. Тот же

прием позволил синтезировать однофазные препараты ряда соединений никель-индиевых халькогенидов.

Соискательница успешно пользуется представлениями о гибкости строительных блоков кристаллов, выделяя два типа геометрической подстройки блоков в селенидах $Ni_{7-x}MSe_2$. (In, Sn, Sb). Оказалось, что геометрическая подстройка гетерометаллического и никель-халькогенидного блоков требует частичного удаления атомов никеля из разных позиций Уайкоффа в различных структурных типах. Этот подход позволил Е.А. Строгановой объяснить, почему у некоторых исследованных соединений реализуются только гексагональные структуры, но не кубические. В другой главе диссертации подчеркивается, что образование структур срастания с искаженными кубооктаэдрами $[Ni_{12}Al]$ влияет на магнитные свойства фаз.

Показано, что хотя традиционно мы называем соединения с участием халькогена «халькогенидами», атомы теллура в Ni_6MTe_2 имеют практически нулевой заряд. Только серосодержащие тройные соединения можно назвать «сульфидами», остальные соединения в большей степени относятся к интерметаллидам, чем к халькогенидам.

Топологический анализ функции электронной локализации (ELF) для Ni_3Al показал, что неатомные аттракторы начинают проявляться при значении параметра локализации ниже $\eta \sim 0.46$. При этом значении и ниже наблюдаются аттракторы, которые ранее приписывали четырехцентровым взаимодействиям $3Ni+Al$, т.е. это тетрасинаптические бассейны Ω_1 , представляющие собой многоцентровые связи. Для тройных соединений первыми (при $\eta \sim 0.86$) появляются дисинаптические бассейны Ω_2 , соответствующие парным взаимодействиям никель-халькоген. При более низком значении параметра локализации ($\eta \sim 0.47$) также наблюдаются бассейны типа Ω_1 , соответствующие многоцентровым интерметаллическим связям. Высказана мысль о том, что количество электронов в пределах бассейна не является формальным индикатором силы связи, а, скорее, позволяет различить типичную ковалентную и более делокализованную металлическую связи.

Диссертация хорошо оформлена и написана ясным языком. К сожалению, есть опечатки, мешающие читать текст диссертации (на стр. 34, 39, 106, 112, 116, 126, 149).

Большой объем диссертации не позволяет упрекать соискательницу в недоделках, но нельзя не выразить сожаление о незавершенности двух фрагментов диссертации. Во-первых, для слоистых фаз не проводился анализ ELF. Во-вторых, неясно сформулированы принципы, согласно которым выявлялись ван-дер-ваальсовы щели.

Серьезных замечаний по материалам диссертации нет, а мелкие замечания мы обсудили с соискательницей. 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, а также критериям, определенным пп 2.1 – 2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Считаю возможным и необходимым присвоить Е.А. Строгановой ученую степень кандидата химических наук по искомой специальности.

Дхн, профессор

Л.А. Асланов

20.10.2022

Официальный оппонент
Доктор химических наук
Асланов Леонид Александрович
Профессор кафедры общей химии
Федерального государственного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет
Тел.: (495) 939 13 27,
E-mail: aslanov@struct.chem.msu.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Личную подпись
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ

4

Ларионова И.