

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Грибановой Веры Александровны «Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Грибановой В.А. посвящена поиску и изучению новых интерметаллических соединений в трех тройных системах, содержащих рутений, *p*-элемент (олово или индий) и редкоземельный элемент (церий или самарий). Интерес к подобным соединениям вызван тем, что они обладают разнообразными, часто уникальными электрическими и магнитными свойствами, связанными с присутствием как *s*- и *p*-, так и *f*-электронов. Изучение взаимосвязей состава, строения и свойств таких соединений может прояснить особенности природы химической связи, способствовать созданию новых теоретических моделей, что обуславливает актуальность направления, к которому относится тема диссертации.

Целью диссертационной работы являлся синтез новых тройных соединений в указанных системах, построение изотермических *T-x-y* сечений диаграмм, определение кристаллических структур новых тройных интерметаллических соединений, а также изучение их магнитных и электрических свойств.

В качестве методов исследования применялись высокотемпературный жидкофазный синтез в инертной атмосфере с последующей термической обработкой образцов, рентгенофазовый анализ, локальный рентгеноспектральный анализ, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, уточнение структур по порошковым рентгенограммам полнопрофильным методом Ритвельда, дифференциально-термический анализ, измерение удельного электрического сопротивления, удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, главы с результатами исследований трех трехкомпонентных систем, главы с результатами исследования физических свойств полученных соединений, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, ее научная новизна, сформулированы основная цель и конкретные задачи исследования.

В обзоре литературы рассмотрены различные физические свойства интерметаллических соединений на основе редкоземельных элементов, рассмотрены два

подкласса тройных соединений: эквиатомные тройные соединения, содержащие церий или самарий, и соединения с содержанием редкоземельных элементов, превышающим 45% ат. Проведен анализ литературных данных по кристаллическим структурам, а также вводится понятие «короткие» и «аномально-короткие» расстояния редкоземельный элемент – переходный металл. Приведены данные об описанных в литературе тройных соединениях в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn. В конце главы сформулированы выводы из обзора литературы и сформулированы задачи исследований диссертационной работы.

В третьей главе описаны методы синтеза и исследований полученных образцов, описаны условия проведенных экспериментов. Для синтеза соединений применяли высокотемпературный жидкофазный синтез в электрической дуге в атмосфере инертного газа, после чего образцы подвергали отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах для достижения равновесного состояния. Следует отметить, что для исследования строения и физических свойств полученных интерметаллидов широко привлекались специалисты из других отечественных и зарубежных исследовательских центров.

В четвертой главе приведены основные результаты проведенной работы: сведения о фазовых равновесиях в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn и полученных новых соединениях, дано описание кристаллохимических особенностей структур новых соединений. Особое внимание уделено аномально коротким или укороченным расстояниям Ce-Ru в изученных соединениях. Представлены данные о физических свойствах трех соединений.

В пятой главе диссертации полученные результаты проанализированы совместно с литературными данными.

В результате выполнения работы автором впервые установлены равновесия фаз в системах Ce-Ru-Sn (при 720 °C), Sm-Ru-Sn (при 600 °C) и Ce-Ru-In (при 650 °C), построены изотермические T-x-y сечения диаграмм тройных систем, проведен систематический анализ построенных сечений, определены границы областей гомогенности твердых растворов. Установлено, что сечения T-x-y в системах Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In имеют близкие по составу интерметаллические соединения с высоким содержанием редкоземельных элементов, а в области высокого содержания *p*-элемента системы Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn содержат изоструктурные интерметаллические соединения. Во всех системах образуются интерметаллические соединения эквиатомного состава, а в областях, богатых рутением, не образуются интерметаллических соединений.

В исследованных системах обнаружены 16 новых соединений, из которых два относятся к новым структурным типам, а шесть новых интерметаллических соединений



содержат короткие и аномально короткие расстояния Ce–Ru. Определены кристаллические структуры новых соединений, причем для одного из соединений с новым структурным типом,  $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ , структура определена по порошковой рентгенограмме.

Исследование физических свойств полученных соединений позволило установить ряд корреляций структурных особенностей с электромагнитными свойствами. Так, установлено, что интерметаллические соединения с высоким содержанием церия в системах Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In имеют короткие связи Ce–Ru, в двух соединениях –  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  и  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  – атомы церия распределены в широком наборе независимых кристаллографических позиций, вследствие этого проявляют электромагнитные свойства, отличные от поведения обычных металлов. Соединение  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  при низких температурах ведет себя, как ферромагнитная фаза, претерпевает метамагнитный переход из спин-флоп в спин-флип состояние. Соединение  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  при низких температурах характеризуется ферромагнитным упорядочением, в парамагнитном состоянии проявляет сильный эффект кристаллического поля.

Из приведенных результатов видно, что их новизна не вызывает сомнений.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что данные для трех соединений вошли в базу Международного Центра дифракционных данных (ICDD, США). Данные об условиях образования тройных соединений в исследованных системах, сведения об их кристаллических структурах могут быть использованы как справочный материал в области неорганической химии и материаловедения. Данные о физических свойствах новых тройных интерметаллических соединений важны для создания альтернативных теоретических моделей, объясняющих связь кристаллической структуры и уникальных физических свойств интерметаллических соединений, образованных с участием редкоземельных элементов.

По работе можно сделать ряд замечаний:

В экспериментальной части сказано, что рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводился с использованием излучения  $\text{MoK}\alpha$ , однако структура одного из соединений,  $\text{SmRuSn}_2$ , определена с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$ . При указанных размерах кристалла  $0.3 \times 0.03 \times 0.05$  и коэффициенте поглощения  $378 \text{ мм}^{-1}$  величина  $\mu\text{R}$  достигает значений  $\sim 8$  даже для направлений минимального поглощения. Причина применения излучения  $\text{CuK}\alpha$  для соединения, состоящего только из тяжелых атомов, не объясняется.

В выводе 4 сказано, что координационные окружения атомов рутения в соединениях с новыми структурными типами  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$  «представляют

собой искаженные тригональные призмы с атомами РЗЭ и *p*-элемента в шапочных вершинах». Тригональная призма соответствует координационному числу 6, в ней отсутствуют шапочные вершины, они присутствуют только в одно-, двух- и трехшапочных тригональных призмах с координационными числами 7, 8 и 9 соответственно.

В тексте же диссертации (стр. 58) говорится, что в структуре  $Ce_{13}Ru_2Sn_5$  «каждый атом Ru окружен 8 атомами Ce, образующими 8-вершинный полиэдр на расстояниях менее 3.47 Å, КЧ = 8». Окружение атома Ru из 8 атомов Ce показано и в табл. 23 (стр. 61). Анализ структуры с использованием координат атомов, приведенных в табл. 21, показывает, что координационный полиэдр атома Ru в структуре  $Ce_{13}Ru_2Sn_5$  можно описать как додекаэдр.

При описании структуры  $Sm_2Ru_3Sn_5$  в тексте диссертации сказано, что координационный полиэдр атома Ru представляет собой тригональную призму с тремя дополнительными атомами, при этом дается ссылка на рис. 54б, который в диссертации отсутствует (также, как и рис. 54а, в, и г, на которые ссылаются при описании других координационных полиэдров). Анализ структуры с использованием координат атомов, приведенных в табл. 34, показывает, что координационным полиэдром атома Ru действительно является трехшапочная тригональная призма, однако позиции шапок занимают два атома Sm и один атом Ru.

Указанные замечания имеют частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Работа выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне.

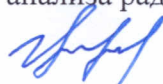
В целом диссертация Грибановой В.А. представляет собой законченное научное исследование, в котором решены задачи, посвященные синтезу новых тройных интерметаллидов в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn, определению новых кристаллических структур, выявлению особенностей кристаллического строения новых соединений, а также изучению физических свойств, в ходе которого проводилось измерение магнитной восприимчивости и электросопротивления при низких температурах. Полученные результаты представляют существенный вклад в химию и физику интерметаллидов.

Результаты диссертационной работы опубликованы в четырех статьях в международном журнале, представлены на двух отечественных и шести международных конференциях. Основное содержание диссертации полностью отражено в автореферате.



Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия и удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 02.08.2016 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертационной работы, Грибанова Вера Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия, 02.00.14 - радиохимия),  
заведующий лабораторией анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН

  
Григорьев Михаил Семенович  
02.06.2017

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071 Москва, Ленинский просп. 31, корп. 4

Тел.: (499)793-58-77

Факс: (495)335-17-78

E-mail: grigoriev@ipc.rssi.ru

Подпись д.х.н., зав. лабораторией ИФХЭ РАН М.С. Григорьева заверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН,  
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская

### Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Грибановой Веры Александровны «Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In» по специальности 02.00.01 - «неорганическая химия» на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Григорьев Михаил Семенович
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук, 02.00.04 – физическая химия, 02.00.14 – радиохимия
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Ученого звания не имеет
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4  <a href="http://www.phyche.ac.ru">http://www.phyche.ac.ru</a> , <a href="mailto:dir@phyche.ac.ru">dir@phyche.ac.ru</a> , <a href="mailto:kulyukhin@ipc.rssi.ru">kulyukhin@ipc.rssi.ru</a>
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Наименование подразделения	Лаборатория анализа радиоактивных материалов
Должность	Заведующий лабораторией
Публикации по специальности 02.00.01 - «неорганическая химия» по химическим наукам	
1. Gogolev A.V., Grigoriev M.S., Budantseva N.A., Fedosseev A.M. <i>Structure and properties of 2,2-dihydroxymalonates of trivalent Y, lanthanides, Pu, and Am.</i> // Координационная химия. 2013. Т. 39. № 3. С. 174.	
2. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. <i>Синтез и строение соединений актинидов(VII) <math>Rb_3NpO_4(OH)_2 \cdot 3H_2O</math> и <math>Rb_3PuO_4(OH)_2 \cdot 3H_2O</math>.</i> // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 221-226.	
3. Сerezкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Клепов В.В., Сerezкин В.Н. <i>Первые метакрилатсодержащие комплексы уранила – синтез и строение.</i> // Ж. неорган. химии. 2015. Т. 60, N 6. С. 746-757.	
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. <i>Особенности строения изофталатов <math>Np(VI)</math> и <math>Pu(VI)</math>.</i> // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 4. С 302-310.	
5. Meshkov I.N., Bulach V., Gorbunova Yu.G., Kyritsakas-Gruber N., Grigoriev M.S., Tsivadze A.Yu., Hosseini M.W. <i>Phosphorus(V) Porphyrin Based Molecular Turnstiles.</i> // Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 55, N 20. P. 10774–10782.	

6. Novikov S.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. *Potassium and magnesium succinatouranilates – synthesis and crystal structure.* // J. Solid State Chemistry. 2017. Vol. 248. P. 178-182.

7. Новиков С.А., Сержкина Л.Б., Григорьев М.С., Манаков Н.В., Сержкин В.Н. *Строение глутаратсодержащих координационных полимеров уранила с органическими амидами.* // Ж. неорган. химии. 2017. Т. 62, N 1. С. 53-60.

Официальный оппонент

М.С. Григорьев

Верно:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН,

кандидат химических наук

И.Г. Варшавская

02 июня 2017 г.

