

аттестационное дело № _____
дата защиты 17.12.2015 протокол № 126

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

О присуждении **Эссер Арине Александровне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Нанокластеры и локальные атомные конфигурации в структуре интерметаллидов» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – «физическая химия», химические науки, принята к защите «07» октября 2015 года, протокол № 123, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Эссер Арина Александровна, «24» декабря 1989 года рождения, в 2011 году окончила Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный университет» химический факультет, кафедру неорганической химии по специальности «Химия». Являлась аспирантом очной формы обучения в аспирантуре Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Самарский государственный университет» 2011-2015 гг.

Работает младшим научным сотрудником в Межвузовском научно-исследовательском центре по теоретическому материаловедению при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева».

Диссертация выполнена в Межвузовском научно-исследовательском центре по теоретическому материаловедению и на кафедре физической химии и хроматографии при ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, Блатов Владислав Анатольевич, профессор кафедры физической химии и хроматографии, а также

директор Межвузовского научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению при Самарском национальном исследовательском университете имени С. П. Королева.

Официальные оппоненты:

Иванов-Шиц Алексей Кириллович, доктор химических наук, профессор, гражданин РФ, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова» Российской академии наук;

Арсентьев Максим Юрьевич, кандидат химических наук, гражданин РФ, старший научный сотрудник лаборатории исследования наноструктур при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург в своем **положительном** заключении, подписанном доктором химических наук, профессором кафедры кристаллографии Филатовым Станиславом Константиновичем и утвержденном кандидатом физико-математических наук Микушевым Сергеем Владимировичем, и.о. проректора по научной работе Санкт-Петербургского государственного университета **указала**, что работа А.А. Эссер представляется несомненно актуальной ввиду важности интерметаллидов с точки зрения их использования в разнообразных сферах современных технологий. Поставленные в работе цели и задачи представляются важными и актуальными, а их решение имеет общий характер и вносит фундаментальный вклад в развитие кристаллохимии и структурной химии неорганических соединений. Замечания: как правило, теоретические разработки ценны тогда, когда основываются на глубоком и тонком восприятии экспериментальных данных. Теоретик призван опираться на опыт своих предшественников с тем, чтобы лучше и глубже понять, какой же вклад в понимание природы он может внести своими теоретическими моделями и разработками. Следовательно, необходимо серьезное знакомство с научной литературой – в данном случае, по кристаллохимии интерметаллидов, где было выявлено большое количество структурных корреляций и обобщений. К сожалению, подобного рода обзор и бережное внимание к работам ученых старших поколений в работе отсутствуют. Особенно это обидно в наше время, когда так хрупка научная преемственность и традиции российской (советской)

науки могут быть утеряны. Можно рекомендовать автору более активно и глубоко использовать в своей работе разработки советской кристаллохимической школы (в частности, достижения львовской школы кристаллохимии интерметаллических соединений).

По объему представленного экспериментального материала, уровню его осмысления и интерпретации, новизне полученных результатов диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а ее автор, Арина Александровна Эссер, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета «25» ноября 2015 года, протокол № 2015/11.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» является одним из ведущих университетов в области кристаллографии и материаловедения. Оппоненты А. К. Иванов-Шиц и М. Ю. Арсентьев являются специалистами в области компьютерного моделирования и синтеза неорганических соединений.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, все положительные. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

1. Подберезская Нина Васильевна доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН. Замечания: **1.** Подписи к рисункам на стр. 14 и 18 не сразу воспринимаются из-за некоторой усложненности формулировок. Так, стр.14, рис.9 «Штриховка верхней и нижней части каждой ячейки таблицы», (кстати, штриховка совсем незаметна) можно заменить более четким «Полностью заштрихованные клетки ...» и «заштрихованные сверху и снизу выступают в качестве ... соответственно.» **2.** Интересно, что сверху заштрихована только клеточка атома висмута, есть ли у автора работы объяснение этому факту? **3.** Рис.14, стр. 18 «Серым цветом

выделены...» Все клетки таблицы выглядят серыми. Надо бы «Более темным цветом выделены...».

2. Кузнецов Алексей Николаевич доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. *Вопросы:* **1.** Известно, что химическая связь в интерметаллидах может быть разнообразной природы, от относительно слабых металлофильных взаимодействий до локализованных ковалентных. Существуют ли какие-либо особенности или ограничения нанокластерного подхода в зависимости от типа связи в интерметаллиде? Например, существуют т.н. фазы Цинтля, ионные интерметаллиды, содержащие катионы щелочного металла и полианионы регулярной геометрии, являющиеся истинными полиэдрическими кластерами с ковалентными связями «металл-металл». Не осложняет ли это выбор «нанокластера» для описания. **2.** В тексте автореферата нет объяснения причин, по которым были выбраны для синтеза именно системы Au-Mo-Zn и Cu-In-Mn, а также принципы выбора составов. **3.** В комментарии к рис. 16 в тексте говорится, что связывающие орбитали находятся ниже псевдощели (куда попадает уровень Ферми), а выше – несвязывающие. Это противоречит изображенным на рисунке СОНР. Как минимум для двух типов взаимодействий, Mo-Zn и Zn-Zn, на уровне Ферми наблюдается связывающий характер. Выше же по энергии для всех типов взаимодействий наблюдается антисвязывающий (разрыхляющий) характер.

3. Андреева Александра Викторовна доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института проблем технологии микроэлектроники РАН. *Вопросы:* **1.** При анализе локальных конфигураций нанокластеров как-то «выпали» из рассмотрения франк-касперовские структуры и многогранники, характерные для многих металлических сплавов. Например, структура MgCu₂ (фаза Лавеса) является франк-касперовской структурой типа фк12+фк16, то есть состоит из взаимно проникающих многогранников фк12 (икосаэдра) и фк16, который имеет 28 треугольных граней, т.е. состоит из 28 тетраэдров и имеет КЧ=16. Если это топологический инвариант представленного в ТТН-коллекции описания, то это было бы полезно знать. **2.** Представление стабильности структур, в частности выделенных в работе нанокластеров, - фундаментальная проблема материаловедения. Похвальна попытка поиска корреляций между электронным строением атомов и их ролью в формировании кластеров из вложенных полиэдров. Поскольку энергетические расчеты из первых принципов выполнены пока лишь для небольшого числа структур, то в диссертации устойчивость кластеров доказывается наиболее распространенным и

грубым методом – расчетом частоты их реализации в интерметаллидах. В настоящее время существует ряд других методов, определяющих устойчивость структур. В частности, Петтифор внес новое понимание в исследование структуры интерметаллидов, введя химическую шкалу, учитывающую влияние таких параметров как размер атомов, электроотрицательность, валентность, вклад орбиталей связи. Для изучения стабильности интерметаллидов, квазикристаллов и др. соединений с использованием баз данных строятся «карты Петтифора», процесс автоматизирован. Было бы интересно применить подобный метод для изучения стабильности кластеров и, возможно, для выявления корреляций между электронной и атомной структурой.

4. Гафнер Юрий Яковлевич заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики ХГУ им. Н. Ф. Катанова, доктор физико-математических наук, профессор. Замечаний не содержит.

5. Старостенков Михаил Дмитриевич заведующий кафедрой «Физика», ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ. Замечаний не содержит.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, из них все по теме диссертации, общим объемом более 50 страниц, в том числе 4 в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Все научные работы посвящены исследованию интерметаллидов из электронных баз данных по неорганическим соединениям из базы данных Пирсона. Работы опубликованы в соавторстве с Блатовым В. А., Прозерпио Д. М., Илюшиным Г. Д., Лидиным С., Яной П. П. и Ахметшиной Т. Г. Основные результаты этих работ были получены А. А. Эссер самостоятельно (кристаллохимический анализ интерметаллидов, синтез образцов и обобщение полученных результатов), соавторы содействовали в совместном обсуждении результатов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Панкова, А. А. (*Эссер, А. А.*). Нанокластеры на основе пентагондодекаэдров в виде дельтаэдров D32, D42 и D50 в кристаллических структурах интерметаллидов / А. А. Панкова, Г. Д. Илюшин, В. А. Блатов // Кристаллография. – 2012. – Т. 57, № 1. – С. 5-13.

2. Pankova, A. A. (*Esser, A. A.*). γ -Brass Polyhedral Core in Intermetallics: The Nanocluster Model / A. A. Pankova, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, D. M. Proserpio // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52, N 22. – P. 13094-13107.

3. Jana, P. P. A Fully Ordered Complex Intermetallic Compound / P. P. Jana, A. A. Pankova (A. A. Esser), S. Lidin // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52, N 19. – P. 11110-11117.

4. Pankova, A. A. (Esser, A. A.). A collection of topological types of nanoclusters and its application to icosahedra-based intermetallics / A. A. Pankova, T. G. Akhmetshina, V. A. Vlatov, D. M. Proserpio // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54, N 13. – P. 6616-6630.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **разработан** новый метод топологической систематики интерметаллидов на основе построения модели локального связывания нанокластеров;

– **предложена** научная концепция систематики всех известных на данный момент интерметаллидов по критерию сходства образующих их нанокластерных структурных единиц;

– **доказана** корректность нанокластерных моделей методами молекулярной динамики и теории функционала плотности; устойчивость выделенных нанокластеров обоснована частотой их реализации в интерметаллидах;

– **введен** новый термин: нанокластерная конфигурация.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что созданная база данных по топологическим типам полиоболочечных нанокластеров является инструментом систематизации интерметаллических соединений по критерию сходства образующих их нанокластеров, а также может быть использована в качестве справочника.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)

– **использованы** методы кристаллохимического и геометрико-топологического анализа, молекулярной динамики, монокристалльного рентгеноструктурного анализа и линейаризованного метода маффин-тин орбиталей;

– **обнаружено, что** в интерметаллидах наиболее часто встречающимися типами топологии интерметаллидов являются высококоординированные и наиболее симметричные структуры; икосаэдрические и додекаэдрические нанокластеры, а также кластеры γ -латуни и Бергмана могут выполнять роль темплатов, на которых формируются более сложные нанокластеры.

– **раскрыто** существование 2017 топологически различных нанокластеров для всех известных до начала настоящего исследования структур интерметаллидов;

– **изучены** способы связывания нанокластеров (икосаэдра, кластеров Бергмана и γ -латуни) на локальном и глобальном уровнях; варианты трансформации

различных типов нанокластеров типа γ -латуни вследствие миграции атомов в их оболочках; особенности в химическом составе нанокластеров (икосаэдра и γ -латуни); закономерности встречаемости атомных конфигураций, топологически эквивалентных модельным нанокластерам Cu_N , в структурах интерметаллидов в зависимости от их размеров и структуры; три новых интерметаллида $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$, $AuZn_{2.1}$ и Cu_2InMn .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что информация о химическом составе металлических нанокластеров, геометрических и топологических параметров необходима для прогнозирования особенностей кристаллического строения интерметаллидов;

- **определены** и проанализированы кристаллические структуры трех новых интерметаллидов;
- **создана** электронная база данных (TTN-коллекция комплекса ToposPro), содержащая геометрические и топологические данные о 2017 первичных нанокластерах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- **результаты** получены с использованием программ ToposPro, Cluster Evolution и ТВ-LMTO-ASA, а также на сертифицированных дифрактометрах в Лундском университете (Швеция) и Миланском университете (Италия): «Xcalibur» и «Kappa APX II», соответственно.
- **использованы** современные методики сбора и обработки исходной информации;
- **достоверность** полученных результатов определяется математической строгостью использованных моделей и алгоритмов, большим объемом изученных выборок, а также прецизионностью использованных экспериментальных методов определения кристаллической структуры;
- **выводы диссертации** обоснованы и не вызывают сомнения; они хорошо согласуются с результатами исследований других авторов.

Личный вклад соискателя состоит в: поиске и анализе литературных данных, проведении топологического анализа интерметаллидов, разработке новой методики топологической классификации интерметаллидов, основанной на построении модели локального связывания первичных нанокластеров, синтезе структуры Cu_2InMn , нанокластерном анализе структур Cu_2InMn , $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$ и $AuZn_{2.1}$, обобщении полученных данных при подготовке статей и тезисов докладов.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, в пункте № 1 – экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.

Диссертация посвящена исследованию большой выборки интерметаллидов (более 27000 соединений), их систематике по критерию сходства образующих их нанокластеров, установлению взаимосвязей между составом, строением и топологией нанокластеров в интерметаллидах, а также синтезу и изучению трех новых интерметаллидов.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (пункт 9).

На заседании 17 декабря 2015 года диссертационный совет принял решение присудить Эссер Арине Александровне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 18 докторов наук, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета (из них 0 человек дополнительно введены на разовую защиту), проголосовали: за - 19, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Лапшин Андрей Евгеньевич

Масленникова Татьяна Петровна

17 декабря 2015 г.