

РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ ДОКТОРА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня доктора хімічних наук Бабіжецькому Володимир Станіславовичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Кристалохімія борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 3 липня 2018 року, протокол № 11/3.

Бабіжецький Володимир Станіславович, 1966 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив Львівський державний університет імені Івана Франка у 1990 році за спеціальністю «Хімія».

Наукові ступені і вчені звання:

- Кандидат хімічних наук з 1995 року.

У 2018 році закінчив докторантуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Працює на посаді старшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка з вересня 2010 року до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: Гладишевський Роман Євгенович, член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор Львівського національного університету імені Івана Франка, проректор з наукової роботи.

Здобувач має 95 опублікованих праць за темою дисертації, з них 4 праці написаних без співавторів, 0 монографій, 8 статей в наукових фахових виданнях України, 48 статей у закордонних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. Babizhetskyu, V.; Roger, J.; Deputier, S.; Guérin, R.; Jardin, R.; Bauer, J.; Hiebl, K.; Jardin, Ch.; Sallard, J.-Y.; Hallet, J.-F. Synthesis, crystal structure, physical properties and chemical bonding of $Gd_5Si_2B_8$: an unprecedented example of a ternary rare earth metal silicide boride compound. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2013–2017.

2. Kim, J. S.; Xie, W.-H.; Kremer, R. K.; Babizhetskyu, V.; Jepsen, O.; Simon, A.; Ahn, K. S.; Raquet, B.; Rakoto, H.; Broto, J.-M.; Ouladdiaf, B. Strong electron-phonon coupling in the rare-earth carbide superconductor La_2C_3 . *Phys. Rev. B.* **2007**, *76*(1), 014516/1–014516/11.

3. Babizhetskyy, V.; Zheng, C.; Mattausch, H.; Simon, A. Ternary rare earth metal boride carbides containing two-dimensional boron-carbon network: The crystal and electr-onic structure of R_2B_4C (R - Tb, Dy, Ho, Er). *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3515–3520.
4. Babizhetskyy, V.; Simon, A.; Bauer, J. Interaction of lanthanum with boron and carbon: phase diagram and structural chemistry. *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 869–876.

Офіційні опоненти:

- Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету Міністерства освіти і науки України, **Барчій Ігор Євгенович** **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. У дисертаційній роботі та авторефераті автор використовує для позначення складів складних сполук записи, наприклад: $Sc_3B_{0.75}C_3$, $ScB_{15}C_{1.60}$ (стор.19), $ErB_{28.5}C_4$ (стор.114), $Cd_5Si_3B_{0.64}$ (стор. 127) та інших. Відомо, що хімічна сполука (згідно основних положень атомно-молекулярного вчення) характеризується сталим цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі. Нецілочисельні значення атомів можна використовувати (що в більшості випадків і використовував автор) для позначення кристалохімічного складу сполуки, представлення складу фази твердого розчину ($NdSi_{2-x}$, стор.126), ($CdSi_{2-x}$, стор.128), меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки.

2. Дещо дискусійним у дисертаційній роботі є представлення складу твердого розчину $Ce_5(B,C)_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$) у таблиці 3.2 та рис.3.2 (стор. 104). В таблиці приведено зміну параметрів комірки твердого розчину $Ce_5(B,C)_x$ (однофазна область на рис.3.2) і одночасно вказується на багатофазний склад зразків ${}^aCe_5B_{1.9}C_{5.9} + Ce_5B_2C_5$; ${}^bCe_5B_{2.1}C_{6.4} + Ce_5B_4C_5$; ${}^cCeB_2C_2 + Ce_5B_{2.4}C_{6.6} + CeC_2$. Аналогічно для системи Pr–B–C, стор.105).

3. Із правила концентраційного трикутника трикомпонентних систем випливає, що тернарні сполуки $Ce_5B_2C_5$, $Ce_5B_4C_5$, CeBC (рис.3.2, стор.104), які характеризуються однаковим вмістом компонентів Церію (Ce) та Карбону (C) повинні знаходитися на одній лінії (в данному випадку на «висоті» трикутника, яка виходить із складу 50% ат.Ce та 50% ат.C і спрямована на вершину трикутника B). Сполука CeBC розташована на цій лінії, а $Ce_5B_2C_5$, $Ce_5B_4C_5$ дещо зміщені у бік більших концентрацій Церію. Аналогічно, це стосується сполук $Pr_5B_2C_5$, PrBC (рис.3.3, стор.106, сполука $Pr_5B_2C_5$ зміщена у бік більших концентрацій Pr) $La_5B_3C_{5-x}$, LaBC (рис.3.1, стор.102). Також однаковий вміст x у фазах $R_3M_5(B,C)_x$ вказує на те, що вони повинні розміщуватись на лінії, яка виходить із вершини R_3M і спрямована на сторону подвійної системи B–C (що не відповідає рис.3.1-3).

4. Стосовно характеристики взаємодії у системах Y(Nd,Gd,DyHo)–Si–B. Дисертант стверджує, що у потрійних системах Y(Gd)–Si–B утворюються тернарні фази складів $Y_5Si_3B_{0.65}$ (рис.3.10, стор.125) та $Gd_5Si_3B_{0.64}$ (рис.3.12, стор.129-129) шляхом включення атомів Бору (хоча одна утворюється на квазібінарному перерізі Y_5Si_3 – YB_2 , друга на

квазібінарному перерізі $Gd_5Si_3-Gd_2B_5$), а в інших системах за участю РЗМ утворюються тверді розчини на основі бінарних сполук $Nd_5(Dy_5, Ho_5)Si_3$. Якщо фази $Y_5Si_3B_{0,65}$ та $Gd_5Si_3B_{0,64}$ є індивідуальними, що є причиною відмінності взаємодії на основі бінарних силіцидів.

5. Автор стверджує, що в системах $La(Pr, Nd)-B-C$ зафіксовано існування проміжних тернарних сполук складів $La_{13}B_{14}C_{19}$, $Pr_{15}B_6C_{20}$, $Pr_{25}B_{14}C_{26}$, $Nd_{15}B_6C_{20}$, $Nd_{25}B_{14}C_{26}$, $Nd_{25}B_{12}C_{28}$, які при температурі 1270 К не існують, а одержувались із невідпалених зразків. Відсутність тернарних сполук на ізотермічному перерізі пояснюється їх розкладом за вищих температур (більше 1270 К). На мою думку, той факт, що сполуки були одержані автором при невисоких температурах вказує на їх твердофазний розклад при температурах нижче за температуру ізотермічного перерізу, або вони існують у метастабільному стані. Для встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії необхідно було провести загартування відповідних сплавів за нижчих температур і здійснити дослідження методами ДТА та РФА.

6. Однією із переваг дисертаційної роботи є розподіл кристалічних структур у системах $R-B-C$ та $R-B-Si$ на чотири групи: 1) структури з каркасами ковалентно-зв'язаних атомів B, C, Si; 2) структури з шарами ковалентно-зв'язаних атомів B, C, Si; 3) структури з ланцюгами ковалентно-зв'язаних атомів B, C, Si; 4) структури з ізольованими атомами B, C, Si. Проте, на мою думку, доцільно було для кращої наочності відмінностей бажано було б представити рисунки структур або зробити на них посилання по тексту.

7. У роботі зустрічаються певні неточності. На рисунках ізотермічних перерізів потрійних систем відсутні позначення концентрацій (ат.%, мас.%, мол.%). Автор використовує позначення $R-B-C$, $R-B-Si$, так і $R-Si-B$. Використовуються невдалі фрази – «Взаємодія при електродуговій плавці проходить дуже швидко з *незначними втратами...*» (якщо є втрати, то ідентичність одержаного зразка вихідній шихті ставиться під сумнів); «Результати рентгенофазового аналізу *приведено на рис. 3.10...*» (на рис.3.10 представлений ізотермічний переріз, побудованих на основі результатів РФА).

- Доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ, **Буланова Марина Вадимівна дала позитивний відгук із зауваженнями:**

1. У дисертації та авторефераті не наведено складу досліджених зразків та первинних експериментальних даних. Відповідно вони не обговорені. Головним чином цих даних бракує в третьому розділі, в якому представлені побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану. Наприклад по системах РЗМ-Si-B (в авторефераті – для системи Gd-Si-B) сказано, що сполука $R_5Si_2B_8$ «утворюється за перитектичною реакцією між розплавом, склад якого близький до складу R_5Si_3 ». Це викликає низку запитань:

1.1 Яким чином встановлено спосіб утворення сполуки?

- 1.2 Яким чином встановлено склад рідини?
- 1.3 В роботі сплави відпалювали при 1270 К. При цій температурі, виходячи з побудованих ізотермічних перерізів, рідини відсутня. Тоді як можна робити висновки про рівноваги з розплавом?
- 1.4 Якщо дійсно сполука утворюється за інваріантним трифазним перетворенням, то розріз, на якому лежать склади потрійної сполуки і Rb_4 є квазібінарними. Це варто обговорити.
2. В третьому розділі варто було б навести мікроструктуру обраних зразків, адже лише по мікроструктурі можна робити висновки про те, чи набув зразок стану термодинамічної рівноваги. В публікаціях автора деякі мікроструктури наведені, проте наявність у них залишків евтектик свідчать про те, що стан рівноваги не досягнуто.
3. Висновок 5 щодо залежності можливості утворення потрійних сполук від методу їх синтезу протирічить поняттю «ізотермічний переріз діаграми стану», адже діаграма стану відображує стан термодинамічної рівноваги і не може залежати від умов синтезу.
4. Цікавим є розділ 4, в якому всі відомі ізотермічні перерізи потрійних систем на основі подвійної В-С розбито на чотири групи. Добре видно, як змінюються перерізи від однієї групи до наступної, зберігаючи при цьому певні риси. До цього аналізу варто залучити термодинаміку, обговоривши енергетику подвійної і потрійної взаємодії. Тим більше, що автор вимірював температурні залежності теплоємності для кількох потрійних сполук, з яких можна оцінити ентальпію їх утворення.
5. На мій погляд, найбільш цікавим і вагомим є розділ 5, в якому показано, як змінюється кристалічна структура в залежності від електронної концентрації. На рисунках 5.7, 5.11, 5.21, 5.22, 5.24, 5.25, 5.28, де відображено структурні зміни від аристокристу до похідних, варто було б навести дифрактограми для кожної сполуки.
6. Окрім рентгенівської дифракції в деяких випадках було застосовано метод дифракції нейтронів. Хотілося б, щоб у роботі було наведено нейтронограми у порівнянні з рентгенівськими дифрактограмами. Це дало б можливість побачити деталі, які не можуть бути встановлені рентгенівськими методами.
7. У висновку 6 повідомляється про те, що автором розроблено оригінальну методику отримання монокристалів подвійних та потрійних сполук під флюсом. Якщо це виносить до висновків по роботі, методику слід було детально описати не тільки в дисертації, але й в авторефераті.
8. В докторській дисертації не варто наводити розділ «Літературний огляд». Краще привести розділ «Стан проблеми». Тим більше, що в розділі «Літературний огляд» відсутнє обговорення літературних даних.
9. В дисертації багато повторювань. Наприклад розділи 3.1.1 - 3.1.9, 3.2.1 – 3.2.6, які стосуються діаграм стану починаються з методів отримання і дослідження зразків, які описані в Розділі 2.

– Доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів, Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України, м. Одеса, **Зінченко Віктор Федосійович** дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Оскільки електронегативність Силіцію є меншою, ніж у Бору, за прийнятими принципами, тернарні сполуки РЗМ, Si та В слід називати не "боросиліцидами", а силікоборидами рідкісноземельних металів. Проте, несподівано на стор.252 автор констатує: "у сполуці проходить заміщення більш електронегативних атомів Силіцію на менш електронегативні атоми Бору (??)". Автор вживає термін "потрійний борокарбід" до тернарних сполук, які є насправді подвійними борокарбідами. Це ж стосується терміну "тернарні борокарбіди" (стор.9, 10).
2. Шкода, що автором приділено надто велику увагу, так би мовити, "геометричним" аспектам структури, натомість хімічні рушійні сили, що спонукають до взаємодії бінарні сполуки (бориди і карбіди, бориди і силіциди) з утворенням тернарних сполук (борокарбідів та силікоборидів) РЗМ не розкрито у повній мірі. Автор розглядає утворення складних сполук, у першу чергу, як процес ізоморфного заміщення з перетвореннями у аніонній підрешітці; натомість, очевидно, важливішими є зміни у характері взаємодії типу метал – неметал.
3. Незрозуміло з рис.5.44 (стор.294), про яку залежність може йтися при такому розкиді точок.
4. Яким чином із залежності, наведеній на рис.6.3б, розраховано температуру Дебая (775K), якщо дані наведено лише до 300K?
5. Автор у п.6 Висновків пише про методику "електрохімічного розчинення матриць Індію та Стануму" (стор.354), хоча в основному тексті її описано лише щодо Стануму.
6. Автор стверджує, що "ефективні магнітні моменти атомів РЗМ вказують на їхній ступінь окиснення +3" (стор.356). Проте, це не зовсім так. Магнітний момент вказує на валентний стан зовнішніх (5d та 4f) електронів атомів лантанідів, а не ступінь окиснення, і тому його значення для металевого лантаніду й лантаніду у сполуці може бути однаковим. Для визначення саме ступеню окиснення потрібно застосувати інші методи, наприклад, ЕСХА.
7. Розділ 4 можна було поєднати з розділом 1, оскільки у ньому обговорюються переважно літературні дані. До речі, висновки з огляду літератури є надто розлогими. При цьому на стор.90 обговорюються напрями практичного застосування сполук, про що взагалі не йдеться в основному тексті розділу 1. Висновки містять занадто багато пунктів – значно більше, ніж задач, поставлених автором для досягнення цілей роботи.
8. У роботі зустрічаються непоодинокі невдалі вислови, як от: "речовина синтезована" (слід "речовину синтезовано") тощо – по усьому тексту; "іони", "іонний" (слід "йони", "йонний") – по усьому тексту; "кварцева ампула" (слід "ампула з кварцового скла") – по усьому тексту;

"віддаль" (подекуди "відстань", що є правильнішим) – по усьому тексту; V_4C – не "борокарбід", а "карбід Бору" – стор.10, 19 й далі; "тернарний борокарбід РЗМ", або "тернарна сполука Бору, Карбону й РЗМ") – стор.11, 19, 21, 89; "неповне (повне) заповнення" (?) – стор.257, 277 тощо; "втілення атома" (правильніше "вкорінення атома") – стор.262, 355, 356 тощо; "гратка", "підгратка" (слід "решітка", "підрешітка") – по усьому тексту; "віддалі більш гомогенні" (?) – стор.270 й далі за текстом; "полярний атом Тербію" (??) – стор.234, 270 й далі; "атом Празеодиму не повністю окиснений" (?) – стор. 279 й далі, те ж на стор.242; "виключення становить" (слід "виняток становить") – стор.350; "за виключенням" (слід "за винятком") – стор.352; "валентної електронної концентрації" (очевидно, "концентрації валентних електронів") – стор.355; "так, для $ScSi_2$ віддалі між атомами Карбону" (???) – стор.303; у молярному співвідношенні 2/1/3/7 грам" (???) – стор.180; "в атмосфері аргону" (краще, "середовищі аргону") – стор.176; "протириччя" (слід "суперечка") – стор.295; "Гааза ван Альфена" (очевидно, автор мав на увазі "де Гааза – ван Альфена") – стор.316; "у розчині $LiClO_4$ (0.2 мол.)" (???) – стор.188; "атоми Нікелю" (слід атоми Ніколу) – стор.221.

На автореферат та дисертацію надійшло 9 відгуків:

1. Відгук за підписом професора Інституту фізики твердого тіла, Технічного Університету м. Відень, Австрія, проф. **Г. Міхора** Відгук позитивний. Без зауважень.

2. Відгук за підписом професора **А. Буссманн-Гольдер** з Інституту досліджень твердого тіла Макса Планка, м. Штуттгарт, Німеччина. Відгук позитивний. Без зауважень.

3. Відгук за підписом професора **Р. Гуменюка** з Інституту експериментальної фізики Технічного університету Бергакадемії, Фрайберг, Німеччина.

Відгук позитивний. З такими зауваженнями:

1. Представлення у схемі група-підгрупа передбачає однаковий склад для всіх сполук. На рис. 5 автореферату склад сполук децю відмінний. Було би правильно представити склади сполук MB_4 та RB_2C_2 наступним чином: $MB_4\Box_2$ та $RB_2C_2\Box_2$.

2. Який дійсний склад сполуки $Yb_9Si_{14}B_3$? Із схеми представленої на рис. 7 я роблю висновок, що $Yb_9Si_{15}B_3$.

3. Чи пробував автор знайти взаємозв'язок між типом магнітного впорядкування та розподілом груп кристалічних структур на основі концентрації валентних електронів на атом неметалу? Чи можна сказати, що наприклад сполуки четвертої групи в основному ферромагнетики?

4. Відгук за підписом завідувача відділу хімії лантанідів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, д.х.н., проф. **Доценко В.П.**, провідного наукового співробітника

відділу хімії лантанідів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, д.х.н., проф. **Єфрюшиної Н.П.**

Відгук позитивний, з такими зауваженнями:

1. На стор. 22 автор відзначає, що за проведеним розрахунком електронної структури сполуки $Tb_{15}V_4C_{14}$ “вільний електрон делокалізований між 5d-орбіталями атомів Tb, утворюючи зв’язок Tb-Tb”. З автореферату незрозуміло чи підтверджується цей висновок даними структурного аналізу (рентгенівська або нейтронна дифракція)? Яка довжина зв’язку Tb-Tb в $Tb_{15}V_4C_{14}$?

2. На наш погляд автореферат містить невдалі вирази. Дивись, наприклад, положення 4 та 5 наукової новизни одержаних результатів (стор. 3): - “Показано взаємозв’язок (?) між кристалічною і електронною структурою сполук та їхніми фізичними властивостями”. Яким чином фізичні властивості “впливають” на їх кристалічну структуру.

5. Відгук за підписом декана факультету природничих наук Національного університету «Києво-Могилянська академія» д. х. н., проф. **О.А. Голуба**. Відгук позитивний, із таким зауваженням:

Принципових зауважень до автореферату немає. Однак, на жаль, автор визначивши причини зниження температур переходу до надпровідного стану T_c , не пропонує шляхів підвищення T_c , хоча, можливо, ці ідеї складають незахищені об’єкти авторського права.

6. Відгук за підписом завідувача кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова д.х.н., проф. **Сейфулліної І.Й.**, професора кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова д.х.н. **Марцинко О.Е.**

Відгук позитивний із таким зауваженням:

При читанні автореферату виникло запитання: чи є можливим на підставі магнітних та надпровідних властивостей тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ передбачити, які саме перспективи відкриваються для їх подальшого використання і в якій галузі?

7. Відгук за підписом завідувача кафедри завідувача кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії Донецького національного університету ім. В. Стуса д.х.н., проф. **Розанцева Г.М.**

Відгук позитивний із такими зауваженнями:

1. Перший пункт в методиці експериментальних досліджень (с.7) вимагає уточнення в першу чергу по атмосфері, в якій проводили синтез та термічну обробку сплавів.

2. Доводи (с. 10-11, висновок 2 на с. 27) лише констатують факт і не пояснюють причину розподілу на чотири групи потрібних систем, якою, наприклад може бути заповненість (п-

1) *d*-орбіталей: 1 гр. – повністю заповнена, 2 гр. – більш ніж на половину заповнена, 3 гр. – менш ніж на половину заповнена.

3. Не показано вплив природи РЗЕ (терм, гадолінієвий злам, тетрадний ефект) на структурні типи борокарбідів та боросиліцидів РЗЕ.

8. Відгук за підписом д.х.н., професора кафедри напівпровідникової електроніки НУ «Львівська Політехніка» **Василечка Л.О.** та к.х.н., наукового співробітника **Михалічко В.М.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

*Не зовсім коректним на нашу думку вираз на стор. 6 автореферату: “Разом з тим, відмінності розмірів атомів, ступеня заселеності електронами *f*-підрівня, здатність проявляти різні ступені окиснення приводять до утворення індивідуальних структур, особливо для Скандію, а також для окремих РЗМ.”, адже *f*-підрівень атомів Скандію не може бути заселеним електронами.*

9. Відгук за підписом завідувача кафедри неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету ім. Л. Українки, д.х.н., проф. **Олексеюка І.Д.** і декана хімічного факультету Східноєвропейського національного університету ім. Л. Українки, к. х. н. доц. **Парасюка О.В.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. У п. 6 висновків вказано, що розроблено та застосовано методіку електрохімічного розчинення матриць Індію та Стануму у безводних розчинах. Проте у тексті автореферату про це ніде не згадується.

2. Як видно з опису першого розділу діаграми фазових рівноваг систем *M-B-C* та *M-B-Si* є вивчені досить мало. Здобувачем досліджено 15 нових систем. Який критерій було застосовано для підбору цих систем для дослідження?

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

1. **Котур Б.Я.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; Як і кожна робота, сьогоднішня теж має певні промахи, ще не остаточно все продумано, узагальнено, адже це є завжди, і в науковому пошуку так буває. Я хочу звернути увагу на той же слайд 8, який викликав зауваження і обговорення. Я погоджуюся, дисертант вжив не зовсім коректний термін про схему співвідношень фаз діаграм стану.

2. **Миськів М.Г.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

3. **Завалій І.Ю.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія;

Робота є достойною, вона, напевно, має технічні різні помарки, але це також має своє пояснення, тому що вона є дуже об'ємною. Хотілося би бачити якісь деталі, але не завжди є можливість всі деталі висвітлити. Так, наприклад, я в доповіді хотів побачити, якими методами були досліджені ті структури, чи це монокристал, чи це порошок, і ніде цього не вказано. Напевно, що можна було знайти місце і вказати: такі сполуки було досліджено монокристалом, такі – полікристалічними методами, рентгенівськими і т. д. Але це є дійсно те, що ці помарки викликані великим об'ємом матеріалу.

4. **Гулай Л.Д.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

5. **Солтис М. М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; До кінця мені не стало зрозумілим питання рівноважного і нерівноважного станів. Тут Ігор Євгенович казав, що там ішли дослідження про нерівноважні стани, але до кінця я так і не зрозумів. Я знаю, що сталь є нерівноважна і служить десятки років. Для чого використовувати рівноважний стан? Коли ви маєте такий спектр різних кристалічних структур, невже в тих кристалічних структурах щось не можна знайти в нерівноважному стані, яка не буде рівноважною і це буде прекрасно. Отже, це одне зауваження. Ну і хотів також сказати, що цікаве зауваження було у Марини Вадимівни стосовно залучення термодинаміки. Раз ми говоримо про рівновагу і є результати експериментальні з експерименту теплоємності, то зразу виходимо на ентальпії і до стану рівноваги.

6. **Решетняк О.В.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

7. **Каличак Я.М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 присутніх членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 6 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 12 членів ради.

«Проти» – немає.

Недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

*спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу **Бабіжецького Володимира Станіславовича** “Кристалохімія борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів”, подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.*

Дисертаційна робота Бабіжецького Володимира Станіславовича присвячена кристалохімії борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів. Особливу увагу звернено на встановлення основних фізико-хімічних закономірностей взаємодії рідкісноземельних металів з Бором, Карбоном та Силіцієм. Великий розділ роботи присвячений кристалохімічному аналізу і систематиці структурних типів досліджуваних сполук з метою встановлення взаємозв'язків і спорідненості між ними, виявленню загальних закономірностей їхньої реалізації, розробці основних положень кристалохімії борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів. Одержана і систематизована інформація є цінною і може бути використана для прогнозу складу, структури та властивостей сполук споріднених систем.

Дисертаційна робота Бабіжецького В. С. виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України з пріоритетного напрямку «Хімія» у рамках держбюджетних тем, які входили до тематичного плану Львівського національного університету імені Івана Франка: “Гідриди інтерметалічних сполук на основі РЗМ, Цирконію та Гафнію: синтез, структура, властивості” (державний реєстраційний номер 0109U002072 (2009–2011 рр.)); “Інтерметалічні сполуки – нові надпровідники з нецентросиметричною кристалічною структурою” (державний реєстраційний номер 0112U003752 (01.2012–12.2012 р.)) – в рамках українсько-австрійського науково-технічного співробітництва; “Вплив Бору та Карбону на структуру, властивості сплавів на основі РЗЕ, *d*-елементів та їхніх гідридів” (державний реєстраційний номер 0112U001281 (2012–2014 рр.)); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (державний реєстраційний номер 0115U003257 (2015–2017 рр.)); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (державний реєстраційний номер 0118U003609 (2018 р.)).

Основні наукові результати, які здобувач отримав особисто:

- Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану 15 потрійних систем, що містять рідкісноземельний метал, Бор, Карбон або Силіцій: $R-B-C$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Lu$) і $R-B-Si$ ($R = Y, Nd, Gd, Dy, Ho, Er$).
- Синтезовано 4 нові бінарні сполуки та 116 нових тернарних борокарбідів та боросиліцидів, для 98 з них визначено кристалічну структуру. Розшифровано і описано 20 нових структурних типів: Pr_2B_5 , $LaBC$, $Pr_{15}B_6C_{20}$, $Pr_{25}B_{14}C_{26}$, $Nd_{25}B_{12}C_{28}$, Nd_2BC , $Tb_2B_2C_3$, $Tb_{10}B_9C_{10}$, $Tb_{10}B_7C_{10}$, $Tb_{15}B_4C_{14}$, Dy_2B_4C , LuB_2C , SiB_{-30} , $DySi_{1,7}$, $Gd_5B_8Si_2$, Ho_2BSi_3 , $Er_8B_3Si_{17}$, $Er_{18}B_6Si_{29}$, $Er_{27}B_4Si_{45}$, $Yb_9B_3Si_{14}$.

- Уперше досліджено деякі фізичні властивості сполук LaC_2 , La_2C_3 , CeB_4 , Nd_2BC , GdSi_{2-x} , Gd_2Si_3 , GdSi , Gd_5Si_3 , $\text{Tb}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$, TmB_2C , $\text{Tm}_4\text{B}_3\text{C}_4$ та рядів ізоструктурних сполук $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$, $R\text{BC}$, $R_5\text{B}_4\text{C}_5$, $R_{15}\text{B}_6\text{C}_{20}$, $R_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$, $R\text{B}_{2-x}\text{Si}_x$, $R_5\text{Si}_2\text{B}_8$, $R_5\text{Si}_3\text{B}$, $R_5\text{Si}_3$.
- Проведено систематику і кристалохімічний аналіз борокарбідів і боросиліцидів рідкісноземельних металів та показано взаємозв'язок між структурними типами на основі кількості валентних електронів (VEC) та взаємозалежність аристотип-гетотип і група-підгрупа структурних типів кристалічних структур. Показано, що усі кристалічні структури тернарних борокарбідів і боросиліцидів можна поділити на чотири групи за концентрацією валентних електронів. Враховуючи співвідношення група-підгрупа між просторовими групами, включно із взаємозв'язками правильних систем точок атомів у кристалічних структурах встановлені взаємозв'язки між аристотипами і гетотипами структурних типів.
- Виявлено взаємозв'язок між кристалічною і електронною структурами сполук та їхніми фізичними властивостями. На основі розрахунків електронних структур показано, що визначальним у процесі утворення ковалентних зв'язків більшої кратності між атомами неметалів є взаємодія *p*-електронів атомів неметалів з *d*-електронами атомів металу. При збільшенні вмісту металу і концентрації валентних електронів посилюється взаємодія *p*-електронів атомів неметалів з *d*-електронами атомів металу і зменшується ковалентна взаємодія між атомами неметалів.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Експериментальний матеріал, наведений у дисертаційній роботі, одержаний із використанням сучасного обладнання і широко апробованих фізико-хімічних методів дослідження. Достовірність експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні обладнання та різноманітних взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів: рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи методом порошку та монокристалу (дифрактометри ДРОН-3М, CPS 120 INEL, STOE STADI P, CAD-4, Nonius Capra CCD, STOE IPDS I, STOE IPDS II), мікроструктурний аналіз та рентгенівська спектроскопія (VEGA TS-5130MM, Jeol JSM-6400, Camebax SX 50), волюметричний метод визначення густини (AccuPyc 1330). Фізичні властивості синтезованих сполук досліджували з використанням приладів MPMS XL-7 SQUID (Quantum Design, Inc.), SUS-10 (A. Paar, Graz, Austria), Lake Shore AC Susceptometer, PPMS System Calorimeter (Quantum Design, Inc.).

Обробку даних експерименту проведено за допомогою сучасних ком'ютерних програм, які забезпечують достовірність і надійність. Значна кількість отриманих результатів доповнена чи підтверджена з використанням різних методів. Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів, вони відповідають сучасним теоретичним концепціям в галузі неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства.

Результати роботи відображені у 95 наукових працях, у тому числі 56 статтях у провідних вітчизняних та закордонних фахових журналах відповідно до вимог МОН України (45 внесені у наукометричну базу даних Scopus) та тезах 39 доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Теоретичне і практичне значення роботи та рекомендації щодо використання:

Результати проведених досліджень розширюють фундаментальні знання про хімію інтерметалічних сполук з участю неметалів. Вони дають змогу прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не вивчених системах з участю рідкісноземельних металів, Бору, Карбону та Силіцію. Виявлені закономірності зв'язку областей існування та умов синтезу сполук дають можливість оптимізувати шляхи направлено пошуку нових сполук для сучасних матеріалів.

Удосконалено методики синтезу борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів, що є цінною інформацією для синтезу однофазних зразків. Кристалографічні характеристики 44 досліджених структур занесені в наукову базу ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum, Karlsruhe), 100 занесені в наукову базу Pearson's Crystal Data (PCD, ASM International).

Дані про кристалічні структури досліджених сполук та встановлені узагальнення можуть бути використані для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів і як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі матеріалознавства, хімії, фізики твердого тіла, використовуватись у навчальних курсах з кристалохімії та фізико-хімічного аналізу.

Дисертаційна робота **Бабіжецького Володимира Станіславовича “Кристалохімія борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів”** є завершеним науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв'язують важливу наукову проблему встановлення закономірностей взаємодії рідкісноземельних металів із Бором, Карбоном та Силіцієм, внутрішньої будови отриманих сполук, фізичних властивостей перспективних матеріалів, що має істотне значення для неорганічної хімії. Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів, глибиною їхнього аналізу, достовірністю висновків, а також практичною цінністю робота відповідає вимогам п. 9, 10 та 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 із змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, а її

автор Бабіжецький Володимир Станіславович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Головуючий на засіданні

голова спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,

д.х.н., професор

Каличак Я. М.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

д.х.н., професор

Яремко З. М.

М.П. « ____ » _____ 2018 р.

Підписи проф. Каличака Я. М. та Яремка З. М. засвідчую

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доцент

Грабовецька О. С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № _____

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження

наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від « ____ » _____ 20__ року.

Видано диплом _____

(серія, номер)

Начальник відділу _____

(прізвище, ініціали)