

ПОЛЯРНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: ПОЧЕМУ СЛОЖНО СВЯЗАТЬ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА?

Шевельков А.В.^{1,@}

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

@ shev@inorg.chem.msu.ru

Полярные интерметаллиды представляют собой огромный класс соединений, неравномерно распределенных среди приблизительно 8 сотен структурных типов [1]. Разнообразие их строения, координационных полиэдров, строительных блоков и связей металл-металл настолько велико, что эти соединения не поддаются простому анализу в рамках сакраментальной триады «состав-структура-свойство». В отличие от неполярных «электронных» интерметаллидов, которые описываются правилами Юма-Розери, и почти ионных фаз Цинтля, к которым применимо модифицированное правило октета, полярные интерметаллиды не могут быть описаны в рамках единых представлений о взаимосвязи кристаллического и электронного строения. Лишь для небольших, весьма ограниченных семейств полярных интерметаллических соединений предложено описание, связывающее состав и кристаллическое строение с некоторыми свойствами, например правило $18-n$, разработанное и успешно примененное Фредриксоном для отдельных групп соединений [2], что позволило объяснить, в том числе, неметаллические свойства некоторых интерметаллидов [3]. Более того, прогноз транспортных свойств изоструктурных соединений оказался возможен [4].

В настоящей работе рассматриваются несколько примеров полярных интерметаллидов, кристаллические структуры которых варьируются от самых простых до весьма сложных, но в каждом случае оказывается сложно объяснить взаимосвязь между структурой и свойствами.

В интерметаллических соединениях общей формулы $\text{LnM}_x(\text{Ga/Ge})_3$ ($M = \text{Cr, Mn}$) со структурой перовскитного типа реализуется сложная взаимосвязь между составом, типом структурного упорядочения, природой атомов и магнитным упорядочением, которая может быть объяснена на основе представлений о согласованном действии локализованных и делокализованных спинов, но не имеет предсказательной силы [5, 6]. Соединения $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}(\text{As/Sb})_{23}$ с клатратоподобной структурой демонстрируют магнитное

упорядочение локализованных спинов, которое разрушается под воздействием делокализованных спинов [7]. Наконец, для семейства соединений структурного типа IrIn_3 продемонстрирован переход металл-полупроводник в соответствии с правилом $18-n$, которое, однако, теряет предсказательную силу из-за неприменимости описания электронной структуры на основе подхода жестких зон [4, 8].

В работе показано, что для выявления влияния структуры на свойства полярных интерметаллидов требуется привлечение сведений о локальном электронном строении, которые извлекаются из анализа данных различных ядерных резонансных методов [9]. Делаются прогнозы развития представлений о взаимосвязи между строением и свойствами в полярных интерметаллических соединениях.

[1] Westbrook, J.H., Fleischer R. L. (eds.) *Intermetallic compounds. Principles and Practice*, John Wiley & Sons, Chichester 1995.

[2] Lim A., Fredrickson D.C., 2023, *Inorg. Chem.* **62**, 10833-46

[3] Yannello V.J., Fredrickson D.C., 2015, *Inorg. Chem.* **54**, 11385-98

[4] Likhanov M.S., et al., 2020, *Inorg. Chem.* **59**, 12748-57

[5] Kulchu A., et al., 2024, *Dalton Trans.* **53**, 1506-16

[6] Kulchu A., et al., 2023, *Inorg. Chem.* **62**, 13348-61

[7] Plokhikh I.V., et al., 2018, *Intermetallics.* **98**, 1-10

[8] Likhanov M.S., et al., 2019, *Chem. Commun.* **55**, 5821-24

[9] Gippius A.A., et al. 2023, *J. Alloys Compds.* , **938**, 168522