

ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Волкова Сергея Николаевича “Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Волкова С.Н. посвящена изучению кристаллохимии сложных боратов бария и висмута и их структурным изменениям при повышенных температурах. Несмотря на то, что структуры и свойства природных и синтетических боратов исследуются уже много десятилетий, интерес к ним не ослабевает. Способность боратов образовывать каркасы, цепи и островные структуры из треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4 создает огромное разнообразие форм, интерес к которым подогревается наличием важных, порой необычных, физических свойств. К таковым можно отнести нелинейно-оптические характеристики, люминесцентные свойства, способность боратов к отрицательному термическому расширению и многие другие.

В данной работе исследовались структуры и некоторые физические свойства боратов щелочноземельных металлов и висмута. Кристаллохимия висмута интересна уже сама по себе. Из-за наличия неподелённой электронной пары катионы висмута легко образуют асимметричное координационное окружение, приводящее к образованию необычных структур. В сочетании с боросидными фрагментами можно ожидать как новых структурных типов, так и проявления важных физических свойств. Этим проблемам и посвящена данная работа.

В автореферате представлены структуры впервые синтезированных боратов бария и висмута и низкотемпературной модификации BaBiVO_4 и их термические деформации. Изучены полиморфные переходы фаз состава $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($RE - \text{Sc}, \text{Y}$). Особо следует отметить структурные исследования твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, обладающих модулированными структурами. Использование подходов $(3+d)$ -мерной кристаллографии для их определения, а также последних методов расшифровки структур (метод изменения знака заряда – charge flipping) характеризует автора как зрелого специалиста.

По тексту автореферата имеется ряд замечаний:

1. Аномалии физических свойств обычно связано с фазовыми переходами. К сожалению, в описании таких аномалий для BaBiVO_4 такая возможность в автореферате даже не упоминается, хотя и присутствует в диссертации.

2. В разделе, посвящённом структуре BaBiVO_4 имеется фраза: “Соединение центросимметрично (пр. гр. $Pnam$), что подтверждено отрицательным тестом на вторую оптическую гармонику”. Следуя представленной логике раздела, следовало бы написать: “является косвенным подтверждением правильности выбора центросимметричной группы”.

3. Трудно полностью согласиться с аргументацией в пользу (3+2)-мерного описания структур $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. Более того, из приведенных в соответствующей статье данных по факторам недостоверности (R -факторам) и особенно по остаточным пикам электронной плотности более предпочтительным представляется вариант двойникования кристалла с моноклинной сингонией. К сожалению, наличие очень слабых и перекрывающихся сателлитов только первого порядка не дают возможности сделать окончательный вывод. Вероятно, какой-то ответ может дать исследование с помощью дифракции электронов, что бывает очень полезно в подобных случаях.

4. Стоило попытаться уточнить структуру через модуляции полиэдров BO_3 и SiO_4 , используя схему жесткого тела (Rigid body). При подобном подходе облегчается описание чередования таких фрагментов, что, скорее всего, является причиной структурных модуляций.

В целом, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Несмотря на сделанные замечания, считаю, что диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а ее автор – Волков Сергей Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Старший научный сотрудник
Химического Факультета МГУ, к.х.н.

Миронов А.В.

Миронов Андрей Вениаминович – 119992, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3; химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова; старший научный сотрудник лаборатории неорганической кристаллохимии кафедры неорганической химии; кандидат химических наук, специальность – неорганическая химия 02.00.01; телефон +7(495)9395244; avmironov@icr.chem.msu.ru

