

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 **Волкову Сергею Николаевичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – «физическая химия», химические науки, **принята к защите «24» февраля 2016 года, протокол № 129, 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 (ИХС РАН) (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).**

Соискатель Волков Сергей Николаевич, «08» апреля 1989 года рождения, в 2013 году **окончил** Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет» по основной образовательной программе высшего образования Геология, по профилю – кристаллография, кристаллохимия, молекулярная геохимия и биогеохимия. Является **аспирантом очной формы обучения** в ИХС РАН с 15.09.2014 г. по настоящее время.

Диссертация выполнена в Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН.

Научный руководитель - доктор химических наук Бубнова Римма Сергеевна, заведующая Лабораторией структурной химии оксидов ИХС РАН.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, Кузьмичева Галина Михайловна, гражданка РФ, ФГБОУ ВО Московский технологический университет, Москва, профессор кафедры физики и химии твердого тела;

доктор химических наук, Сорокина Наталия Ивановна, гражданка РФ, ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН), Москва, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном заключении, подписанном доктором физико-математических наук, профессором Станиславом Васильевичем Борисовым, главным научным сотрудником лаборатории кристаллохимии; доктором химических наук, профессором Сергеем Федоровичем Солодовниковым, ведущим научным сотрудником лаборатории кристаллохимии; доктором химических наук, Ниной Васильевной Подберезской, ведущим научным сотрудником лаборатории кристаллохимии; доктором физико-математических наук, Сергеем Александровичем Громиловым, зав. лабораторией и утвержденное доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, директором ИНХ СО РАН, Владимиром Петровичем Фединым, указала, что работа, в целом, содержит представительный материал по синтезу, исследованию строения, термического расширения и других свойств ряда кристаллических боратов и боросиликатов щелочноземельных металлов и висмута, что позволяет расширить и уточнить фундаментальные знания об этих фазах и их фазовых равновесиях. Особый интерес представляют данные о несоразмерно-модулированных твердых растворах $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.28, 0.52, 0.78$), что, безусловно, является одним из главных достижений работы и свидетельствует о способности автора решать труднейшие структурные задачи.

Однако при всех достоинствах работы, нельзя не отметить ряд ее недостатков. При написании литературного обзора диссертант широко использовал богатый материал своих руководителей (монография и более поздние статьи). С одной стороны, это облегчило задачу сформулировать программу своих исследований, а с другой, – привело к тому, что количество материала явно преобладает над качеством, глубиной представления известной информации. Кристаллохимическая часть обзора выглядит сильно упрощенной, очень узко и схематично описана кристаллохимия боратов – только с точки зрения комплексов VO_3 и VO_4 . Мелькающие в тексте выражения «основа структуры – треугольники VO_3 » (с. 16 и ниже), игнорируют влияние на структуру других составляющих, таких, как крупный катион Ba^{2+} и стереохимически активный V^{3+} , что является очевидным упущением. К сожалению, этот же подход распространён и на структуры, изученные в работе. Структуры соединений в обзоре описаны очень скупо, почти ничего не сказано и о строении $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, что необходимо в качестве начального приближения для структурного исследования твердого раствора $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. Отсутствует информация о строении $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$), фактически перенесенная в п. 5.3. Очень не хватает сводной таблицы (таблиц) кристаллохимических данных и термических свойств соединений, детальных структурных рисунков, что сделало бы главу I информационно более насыщенной.

Не совсем удачна и структура работы, велико число глав, не всегда оправдано разделение материала. На наш взгляд, не было нужды в выделении материала 1.3.4, 3.1.3, 4.2.4 и 5.3.4. в весьма короткие параграфы. Такие же небольшие параграфы 3.3, 4.3, 5.4 в конце соответствующих глав выглядят как промежуточные выводы, дублирующие основные результаты работы. Было бы целесообразно объединить элементы обсуждения из глав III, IV и V в отдельную главу. Непривычна подача основных результатов диссертации, имеющих скорее форму аннотации, а не традиционных четких и обоснованных выводов. В то же время нет каких-то обобщающих положений или практических рекомендаций в отношении данных по термическому расширению исследованных фаз.

Из других, более мелких замечаний, отмечено следующее:

1. В структуре $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ типа силленита нет каркаса из тетраэдров BiO_4 (с. 17), все атомы висмута имеют зонтичную координацию.
2. На рис. 1.6, 1.8, 3.5 не указаны температуры проведения триангуляции системы $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$; на рис. 1.4 и 1.9 показаны не «кристаллические структуры», а их фрагменты; на рис. 2.3. не указана формула образца.
3. Расщепление позиций (Ba, Bi) на два близких компонента для структуры $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ не обосновано ни картами электронной плотности, ни сравнением с анизотропным уточнением «слитых» позиций, не даны стандартные отклонения и способ определения заселенностей (табл. 3.2., с. 54). Отсутствует описание структуры $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ в целом, рассмотрены только координации катионов.
4. В табл. 4.4 (с. 69) приведены связи Ba и Bi с атомом O4, хотя такого атома в табл. 4.3 нет.
5. Не рассмотрена возможность разупорядочения $(\text{Ba}, \text{Na})_2(\text{Re}, \text{Na})(\text{VO}_3)_2$ (п. 5.3.1). Вряд ли можно согласиться с тем, что новые полиморфные модификации являются твердыми растворами $(\text{Ba}, \text{Na})_2\text{Re}(\text{VO}_3)_2$, поскольку здесь валовые пропорции атомов не меняются.
6. В тексте присутствует ряд неудачных или непонятных выражений: «ориентировка» (с. 7 и сл.) вместо «ориентация»; «в атмосферных условиях» (с. 11); «обобществлённый тетраэдр» (с. 12); «подвергнута ... беспорядку» (с. 63); «атомно-молекулярная природа процесса» применительно к фазовому переходу в $\text{BaNaSc}(\text{VO}_3)_2$ (с. 79), «подвержена модуляции» (с. 99 и сл.).

Диссертация представляет собой законченное исследование ряда новых кристаллических боратов бария-висмута и боросиликатов стронция и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа Волкова Сергея Николаевича отвечает требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на научном семинаре Отдела структурной химии Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук 28 марта 2016 г., протокол № 15.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук является одним из ведущих академических институтов в области синтеза и исследования методами порошковой дифракции и термического анализа различных неорганических соединений. Оппоненты Г.М. Кузьмичева и Н.И. Сорокина являются ведущими специалистами в области синтеза неорганических соединений, а также в использовании рентгенодифракционных методов исследования и термического анализа.

На диссертацию и автореферат поступило 19 отзывов, все положительные.

1. Столярова Валентина Леонидовна, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского Государственного Университета, вопросы: вызывает сожаление, что весьма ограниченный объем автореферата не позволил автору более детально остановиться на вопросах термического поведения соединений в изученных системах и аномалиях температурной зависимости теплоемкости и диэлектрической восприимчивости, а также четко определить понятие «термическое поведение», которое в ряде случаев может носить более широкий характер.
2. Ремпель Андрей Андреевич, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией нестехиометрических соединений ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН, вопросы: Интересный результат по несоразмерности, полученный в работе, вызывает вопрос: чем обусловлена несоразмерность в исследованных твердых растворах, почему она появляется с увеличением содержания бора и почему отсутствует при стехиометрическом соотношении $B:Si=2:1$?
3. Болдырева Елена Владимировна, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, замечание: опечатка на стр. 18: в табл. 2 пропущены единицы измерения КТР, и что важно, поскольку они должны быть $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
4. Исаенко Людмила Ивановна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, вопросы: **1.** Автор отмечает, что твердофазным синтезом $Ba_3Bi_2(VO_3)_4$ получить не удалось, монокристаллы этого бората были получены спонтанной кристаллизацией стехиометрического расплава. По-видимому, обнаруженный борат метастабилен, так как в результате выдержки при 700°C в течение 2 дней он разложился в твердой фазе с образованием $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и $BaBiVO_4$. Не

исключено, что соединение $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ плавится в перитектической точке, тогда его нужно выращивать из раствор-расплава. **2.** BaBiVO_4 был первый борат бария и висмута, проявляющий нелинейно-оптический свойства. Авторы J. Barbier и др. описывают BaBiVO_4 как новый нецентросимметричный кристалл. Сергей Николаевич показывает центросимметричную структуру этого соединения и отсутствие генерации второй гармоники при его тестировании. Хотелось бы получить разъяснение: может, причина несогласования в наличии нескольких фаз, как это показано для кристалла BiV_3O_6 ?

5. Серёткин Юрий Владимирович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, вопросы: **1.** Автор определил, что синтезированный им BaBiVO_4 имеет центросимметричную структуру (стр. 12 автореферата), то есть не является оптически активным кристаллом. Это подтверждено и отсутствием генерации второй гармоники. Вместе с тем, полученные результаты находятся в разительном несоответствии с литературными данными (Barbier et al., 2005). В автореферате этот момент оставлен без каких-либо комментариев. **2.** На стр. 15 автореферата при изложении результатов изучения несоразмерно-модулированных твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ Сергей Николаевич утверждает, что дополнительные (сверхструктурные) рефлексы могут быть описаны при кратном увеличении параметров элементарной ячейки ($a \times 25b \times 8c$). Отмечу, что данное утверждение противоречит представлению структуры как несоразмерно-модулированной. В последнем случае любое разумное кратное увеличение метрики не может привести к индцированию сверхструктурных рефлексов. Приведенный же автором довод о сложности определения структуры в такой кратно увеличенной ячейке вряд ли стоит принимать во внимание. **3.** Полагаю, факт разложения $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ при выдержке при 700 °C (стр. 9 автореферата) вряд ли свидетельствует об его метастабильности. Можно привести множество примеров стабильных соединений, также разлагающиеся при такой температуре. Во всяком случае, стоит указать условия, при которых, на взгляд автора, соединение метастабильно. Остальные замечания относятся к представлению результатов. Так, на рис. 4 и 6 обозначения мелки и плохо (на рис. 6 – исключительно плохо) читаются. Утверждение автора об исчезновении рефлексов с нечетными индексами l приходится принимать на веру – найти такие на рисунке невозможно. В табл. 2. Для коэффициентов термического расширения изученных фаз опущены множители: $\alpha \sim 10^{-5} - 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

6. Стефанович Сергей Юрьевич, доктор физико-математической наук, профессор и Морозов Владимир Анатольевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, замечания: **1.** Ст. 3. «Основные задачи. 3. Уточнение структур твердых растворов

боросиликатов в (3+2)-мерном пространстве». Уточнение структур с помощью методов (3+n)-мерной кристаллографии не является задачей, пока не выявлен несоразмерно-модулированный характер структур твердых растворов боросиликатов. Задачей, на наш взгляд, является определение истинной структуры полученных твердых растворов, распределения катионов и анионов по позициям структуры, выявление причин структурной модуляции. Уточнение несоразмерно-модулированных структур делается в 3-мерном пространстве, несмотря на использование (3+n)-мерных суперпространственных групп, вектор модуляции существует только в обратном пространстве $q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^*$, а в прямом пространстве структурная модуляция проявляется в волнах состава вследствие модуляций заселенности или в волнах смещения атомов из их «средних» положений в структуре. По этим причинам приведенная в автореферате фраза на наш взгляд не корректна. 2. Структура твердых растворов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ не является периодической, как указано на ст. 5, так как структуры твердых растворов являются несоразмерно-модулированными, и являются аперiodическими. 3. Ст. 6, 6 строка. Фраза «стандартная порошковая рентгенодифракционная картина, депонирована в международную базу данных» является дословным переводом с английского и лучше ее было написать, как «рентгенографические данные включены в базу данных ICDD PDF-2». 4. На наш взгляд в Таблице 1 (ст. 10) автореферата не хватает значений векторов модуляций для твердых растворов и факторов достоверности для сателлитов 1-го и 2-го порядка при уточнении структуры.

7. Таланов Валерий Михайлович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», вопросы: 1. В изоструктурных боратах $BaNaRE(BO_3)_2$ $RE = Sc, Y$ происходит, согласно результатам автора, упорядочение катионов Ba^{2+} и Na^+ с образованием сверхструктуры. В кристаллохимии оксидов давно известна эмпирическая закономерность о возникновении сверхструктур. Эту закономерность проиллюстрирую на примере перовскитов ABO_3 : если разность формальных зарядов катионов меньше двух, то всегда наблюдается неупорядоченное расположение катионов (например, $BaLaScMoO_6$, $SrLaFeTiO_6$, $CaLaMnTiO_6$ и др.), если больше двух, то упорядоченное (например, Sr_2NiWO_6 , Sr_2LiReO_6 , Ba_2SrWO_6 и др.), если различие зарядов точно равно двум, то возможно неупорядоченное (например, Ca_2YNbO_6 , Ba_2EuTaO_6 , Nd_2MgTiO_6 и др.) и частично упорядоченное (например, Sr_2AlTaO_6) расположение В-катионов. Эта закономерность «работает» и на других структурных типах оксидов. В случае $BaNaRE(BO_3)_2$ $RE=Sc, Y$, разность формальных зарядов Ba^{2+} и Na^+ равна всего единице. И поэтому возникает вопрос о движущей силе образования сверхструктуры, что является доминирующим фактором в ее

образовании?

8. Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, заведующая лабораторией статики и кинетики процессов ФГБУН Института металлургии УрО РАН, замечание: некоторые результаты (например, исчезновение особенности диэлектрической проницаемости вблизи 430 °С при увеличении частоты по данным рис. 4б; способ построения «теоретической» зависимости параметра ячейки ϵ от температуры, показанной на рис. 7) недостаточно освещены в автореферате, возможно из-за его ограниченного объёма.

9. Черноруков Николай Георгиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела ФГАОУ ВО Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, замечания: **1.** Необходимо в таблице 2 (18 страница автореферата) указать истинную величину коэффициента термического расширения, например для $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$ $\alpha_a=16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а не 16. Кроме того, лучше использовать систему СИ и размерность коэффициентов теплового расширения записывать в обратных Кельвинах. **2.** В автореферате отсутствуют убедительные доказательства метастабильности соединения $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$. Информация о стабильности соединения может быть получена на основании термодинамических исследований, из которых будет понятна область стабильности соединения на p - T диаграмме, а в остальных областях соединение метастабильно. Однако, подобных исследований не проводилось и надо быть осторожнее с подобными выводами.

10. Якубович Ольга Всеволодовна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ФГБОУ ВО Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, замечания: отсутствие в автореферате информации об опубликованной в 2012 году centrosymmetric кристаллической структуре (пр. гр. $Pnam$, $R 0.0214$) ортобората оксида бария и висмута $\text{BaBiO}[\text{VO}_3]$ (Dong Xiayu et al.: Synthesis, growth, crystal structure and optical properties of BaBiVO_4 // *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, 23, 109-112). Соискатель ссылается на работу 2005 года, содержащую результаты уточнения структуры этого соединения методом Ритвельда по порошковым данным в рамках пространственной группы $Pna2_1$, но игнорирует более позднюю работу рентгеноструктурного исследования монокристалла, установившего наличие центра инверсии. Не понятно также, чем руководствуется С.Н. Волков, выделяя в качестве координационного полиэдра висмута зонтичную конфигурацию из трех атомов кислорода, а не тригонально-бипирамидальную $[\text{BiO}_5]$. Здесь же замечу, что в цитируемой выше работе по данным ДСК установлена температура инконгруэнтного плавления обсуждаемого бората, равная 780 °С.

11. Бердонос Петр Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры

неорганической химии ФГБОУ ВО Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, замечание: автор описывает синтез ряда образцов довольно подробно, однако, для твердых растворов боросиликатов стронция не приводит, как и с какой точностью был установлен состав $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. Проводилось ли подтверждение приводимых в реферате значений x независимыми методами?

12. Миронов Андрей Вениаминович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета ФГБОУ ВО Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, замечания: **1.** Аномалии физических свойства обычно связаны с фазовыми переходами. К сожалению, в описании аномалий для BaBiVO_4 такая возможность в автореферате даже не упоминается, хотя и присутствует в диссертации. **2.** В разделе, посвященном структуре BaBiVO_4 имеется фраза: «Соединение centrosymmetric (пр. гр. R_{3m}), что подтверждено отрицательным тестом на вторую оптическую гармонику». Следуя представленной логике раздела, следовало бы написать: «является косвенным подтверждением правильности выбора centrosymmetric 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 достоверности (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 VO_3 и SiO_4 , используя схему жёсткого тела (Rigid body). При подобном подходе облегчается описание чередования таких фрагментов, что, скорее всего, является причиной структурных модуляций.

13. Осипов Арменак Аркадьевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лаборатории экспериментальной минералогии и физики минералов ФГБУН Института минералогии УрО РАН, замечания: отсутствие в тексте реферата каких-либо комментариев к рисунку 4б, касающихся формы кривых зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, измеренных на разных частотах.

14. Хамаганова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, ФГБУН Байкальского института природопользования СО РАН, вопросы: **1.** В защищаемых положениях, пункт 1, конец фразы «...катионные позиции расщеплены». Здесь речь идет о разупорядочении катионов по позициям, а, на мой взгляд, использованное авторов выражением не является привычным и общепринятым. **2.** 2 абзац

«...монокристаллы этого бората были получены спонтанной кристаллизацией стехиометрического расплава.». Очевидно, речь идет о кристаллизации расплава стехиометрического состава.

15. Чаркин Дмитрий Олегович, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического факультета ФГБОУ ВО Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, вопросы: **1.** Приведенных данных несколько недостаточно для суждения о метастабильности $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$ безотносительно к условиям: он может быть устойчив в узком диапазоне температур от точки плавления (не приведена) до температуры несколько выше $700\text{ }^\circ\text{C}$, при которой проводили процесс распада. В реферате не приводятся и кривые охлаждения расплава и нагревания полученных кристаллов. **2.** Вопрос о подтверждении стехиометрии $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{V}_{25}\text{O}_{44}$ также требует пояснений, поскольку на фоне основной фазы трудно увидеть кристаллический оксид бора или борную кислоту, а также встает вопрос об аморфных фазах, что для боратов достаточно типично.

16. Базаров Баир Гармаевич, доктора физико-математической наук, ведущий научный сотрудник и Базарова Жибзема Гармаевна, доктора химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Байкальского института природопользования СО РАН, без замечаний.

17. Сережкина Лариса Борисовна, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Самарского государственного аэрокосмического университета им. Академика С.П. Королева без замечаний.

18. Сычев Максим Максимович, доктор технических наук, заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургского технологического института (технического университета) без замечаний.

19. Черепанова Светлана Витальевна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН без замечаний.

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 научных журналах и изданиях, из которых все входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий. Соискатель имеет 20 опубликованных работ, из них все по теме диссертации, общим объемом более 60 страниц, в том числе 6 статей в научных журналах. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Волков, С.Н.** Термическое расширение и полиморфные превращение «порядок–беспорядок» в семействе боратов $\text{BaNaMe}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}$ / Волков С.Н., Филатов С.К., Бубнова Р.С., Уголков В.Л., Светлякова Т. Н., Кох А. Е. // Физика и химия стекла.–2012.–Т. 38.–С. 164–174.

2. Krivovichev, S.V. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a novel layered borate, $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ / S.V. Krivovichev, R.S. Bubnova, S.N. Volkov, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V. Egorysheva, S.K. Filatov // J Solid State Chem.–2012.–V. 196.–P. 11–16.

3. Шаблинский, А.П. Получение и исследование стеклокерамики в $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ / А.П. Шаблинский, И.А. Дроздова, С.Н. Волков, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла.–2012.–Т. 38.–№. 6.–С. 886–889.

4. Volkov, S.N. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ / S.N. Volkov, R.S. Bubnova, S.K. Filatov, S.V. Krivovichev // Z. Kristallogr.–2013.–№. 228.–P. 436–443.

5. Volkov, S. Incommensurate modulation and thermal expansion of $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ solid solutions / S. Volkov, R. Bubnova, N. Bolotina, M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova, S. Filatov // Acta Crystallogr.–2015.–B71.–P. 489–497.

6. Волков, С.Н., Термическое поведение бората $BaBiVO_4$ / С.Н. Волков, Р.С. Бубнова, В.В. Залесский, А.В. Егорышева, В.Д. Володин, С.К. Филатов // Физика и Химия Стекла.–2015.–Т. 41.–№. 6.–С. 844–852.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Открыты два новых кристаллических бората $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ и $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$, определены их структуры.

Доказано существование в структуре $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ нового слоистого разупорядоченного борокислородного полианиона, образованного триборатными группами.

Выявлено, что термическое сжатие в оксоборате $BaBiVO_4$ сопровождается аномалиями температурной зависимости теплоемкости и диэлектрической восприимчивости.

Разработан структурный механизм обратимого полиморфного перехода типа «порядок-беспорядок» боратов $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$, происходящего вследствие разупорядочения катионов $Ba-Na$.

Предложена и доказана несоразмерно-модулированная модель структуры твердых растворов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$, которая описана как периодичная в (3+2)-мерном пространстве.

Доказано существование несоразмерной модуляции в твердых растворах $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$, структура описывается как периодичная в (3+2)-мерном пространстве.

Разработан новый программный комплекс РТТ, предназначенный для обработки терморентгеновских экспериментальных данных, апробирован на международной

конференции ESM2015, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Доказано существование полиморфного перехода «порядок-беспорядок» в боратах $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$, происходящего с двукратным сокращением ячейки вследствие разупорядочения катионов $Ba^{2+}-Na^+$.

Раскрыта причина резкой анизотропии термического расширения пяти боратов и трех боросиликатов (твердых растворов): она обусловлена кооперативным тепловым движением атомов бора и кислорода в группах BO_3 – максимальным перпендикулярно связям B–O, и слабым вдоль этих связей.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы методы рентгеноструктурного анализа, порошковой рентгеновской дифракции, терморентгенографии, дилатометрии и комплексного термического анализа для уточнения структур и определения коэффициентов термического расширения;

– **Раскрыто** существование в системе $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ двух новых боратов $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ и $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$.

– **Доказано**, что боросиликаты $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ обладают несоразмерно-модулированной структурой, периодичной в (3+2)-мерном пространстве.

– **Обнаружено** существование полиморфных превращений типа «порядок-беспорядок» боратов $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$, происходящих вследствие разупорядочения катионов $Ba-Na$, и, соответственно, новых полиморфов в сокращенной ячейке.

– **Определены** главные значения тензора термического расширения 5 боратов и 3 боросиликатов.

Значение полученных соискателем результатов для практики подтверждается тем, что (1) разработан с участием автора программный комплекс RТТ, предназначенный для обработки терморентгеновских экспериментальных данных, он апробирован на международной конференции ESM2015, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ; (2) данные о новых кристаллических структурах боратов включены в международную базу структурных данных ICSD – $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ (ICSD # 380533) и $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ (ICSD # 189254), сведения о несоразмерно-модулированных структурах твердых растворов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ – в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC # 1407468; 1407469; 1407470) и базу данных несоразмерно-модулированных структур Bilbao (B-IncStrDB # 11322EzrAh2); стандартная порошковая

рентгендифракционная картина $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ – в международную базу порошковых рентгендифракционных данных ICDD (PDF # 00–061–10690); (3) Несоразмерно-модулированные твердые растворы $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ перспективны как люминофоры в связи с наличием люминесцентных свойств у крайних членов этого ряда, активированных редкими землями; (4) расширены сведения о фазовых отношениях в системе $BaO-Bi_2O_3-V_2O_5$, в которой обнаружены два новых бората, один из которых ($Ba_3Bi_2(BO_3)_4$) относится к семейству люминесцирующих боратов $A_3RE_2(BO_3)_4$; (4) результаты внедрены в курсы лекций на кафедре кристаллографии СПбГУ и служат иллюстрациями в учебных пособиях «Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. I» (Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов, 2011) и «Терморентгенография поликристаллов. Ч. II» (Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, 2013).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– **результаты** получены на сертифицированном оборудовании в ЦКП “Наночастицы, наноструктуры, нанокомпозиты” ИХС РАН и РЦ «Рентгендифракционные методы исследования» СПбГУ, показана воспроизводимость результатов исследований, в частности в условиях переменных температур;

– **использованы** современные методики сбора и обработки исходных данных, полученных на порошковых и монокристалльных дифрактометрах и приборах для термического анализа;

– **достоверность** полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;

– **выводы диссертации** обоснованы и не вызывают сомнения; они сопоставлены с данными других авторов и согласуются с современными принципами и представлениями кристаллохимии и физической химии.

Личный вклад автора заключается в синтезе большинства поликристаллических образцов, выполнении рентгенофазового анализа образцов; постановке задачи для терморентгенографических измерений и проведении одного из них ($Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$), последующей обработке данных; получении данных дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии боратов $BaBiBO_4$ и $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$, интерпретации полученных результатов. Автором получена основная часть монокристалльных рентгендифракционных данных, по которым им определены кристаллические структуры, в том числе несоразмерно-модулированные.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и по своему содержанию отвечает

паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, в пунктах № 1 – экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ и № 5 – изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений, отрасль химические науки.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней» (пункты 9 – 14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2014 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании «26» апреля 2016 года диссертационный совет принял решение присудить Волкову Сергею Николаевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 17 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 18, против присуждения ученой степени – нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета
д.х.н., академик

Шевченко Владимир Ярославович

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Масленникова Татьяна Петровна



26 апреля 2016 г.