

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
Антипина Александра Максимовича
на тему

СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ $Ln_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($Ln = \text{Pr}, \text{Nd}$), $Ln_2\text{MoO}_6$ ($Ln = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) И ЛЕГИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 –
«Кристаллография, физика кристаллов»

Молибдаты редкоземельных ионов – большая группа соединений, отличающихся составом и строением, но объединенные проявлением функциональных свойств: люминесцентных, лазерных, нелинейно-оптических, пьезоэлектрических и др. Некоторые из соединений этой группы изучены детально, другие – поверхностно, на одни данные можно опираться и использовать в своей профессиональной деятельности, другие требуют уточнения или кардинального пересмотра. Последнее нашло свое воплощение в диссертационной работе А.М.Антипина, которая посвящена структурному изучению двух монокристаллических композиций - $Ln_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с $Ln = \text{Pr}, \text{Nd}$ и $Ln_2\text{MoO}_6$ с $Ln = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ как номинально чистых, так и активированных ионами s, p и d металлов с разными формальными зарядами. Выполненные исследования А.М.Антипиным заполнили имеющиеся лакуны в кристаллохимии этих объектов; в работе есть **новизна, актуальность, практическая значимость**.

Диссертационная работа А.М.Антипина состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка основных публикаций.

В Введении представлена мотивация и актуальность, цель работы и задачи, которые нужно решить для ее достижения, научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В Главе 1. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) дана информация об имеющихся на настоящий момент структурных данных, в основном $Ln_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и

$Ln_2\text{MoO}_6$, и подробно представлены физические свойства, но уже широкого круга мнокомпозиционных объектов. В конце Главы подведены итоги анализа литературных источников и обоснована необходимость изучения $Ln_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $Ln_2\text{MoO}_6$, но в монокристаллическом виде, а также активированных кристаллов, информации о которых нет.

В Главе 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ обсуждены и обоснованы применяемые методы исследования: растровая и просвечивающая электронная микроскопия, масс-спектрометрия в индуктивно связанной плазме, рентгеноструктурный анализ с использованием лабораторных дифрактометров и синхротронных источников излучения при разных температурах, EXAFS- и XANES с применением синхротронного излучения.

В Главе 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА $Ln_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($Ln = \text{Pr}, \text{Nd}$) и в Главе 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА $Ln_2\text{MoO}_6$ ($Ln = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}$) очень детально и последовательно рассмотрены результаты дифракционного эксперимента. Особое внимание А.М.Антипиным уделено выявлению и анализу остаточной электронной плотности и ее интерпретации, а также структурному положению активирующей примеси и внедренному кислороду. Ряд сделанных выводов диссертант или подтвердил комплементарными методами, или нашел подтверждение в литературе. Большое место в этой Главе занимают приемы получения качественной дифракционной картины за меньший промежуток времени, прецизионной оценке «далних» отражений, созданию нового программного обеспечения.

Далее в разделе ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ автор диссертации подвел итоги проведенной работы, отметив то, что сделано впервые.

Научная и практическая значимость работы.

Для достижения поставленной цели и решению сформулированных задач диссидентом использован комплекс методов и методик, из которых нужно выделить два мощных метода— рентгеноструктурный анализ и рентгеновская абсорбционная спектроскопия, которые прекрасно дополняют друг друга. Применение результатов этого тандема совместно с данными электронной микроскопии и кристаллохимическим анализом позволили А.М.Антипину получить **новые научные результаты**, к главным из которых можно отнести:

- Выявление тетрадного разделения ионов редкоземельных металлов в низкотемпературных соединениях $Ln_2\text{MoO}_6$: пр. гр. $I-4c2$ ($Ln=\text{La},\text{Pr}$) и пр гр. $I2/c$ ($Ln=\text{Nd}$), увеличивая, тем самым, число систем с этим структурным свойством и уточняя границы разделения;
- Установленная роль условий синтеза на симметрию кристаллов $Ln_2\text{MoO}_6$, что дает возможность «управлять» структурой, а отсюда, и свойствами этих соединений варьированием параметрами синтетического процесса;
- Нахождение структурного местоположения сверх стехиометрического кислорода в структурах $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с флюоритоподобным строением. Заметим, что аналогично описаны в статьях структуры молибдатов (вольфраматов) семейства шеелита, что позволяет анализировать уже несколько групп соединений с одинаковых позиций.

Научная значимость работы А.М.Антипина подтверждается полученными им премиями на конкурсах научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и «Международной академической изательской компании «Наука/Интерпериодика», а также грантами РФФИ. Материалы диссертации опубликованы в 13 статьях, ряд из которых в высокорейтинговых журналах, доложены на многочисленных Российских и Международных конференциях.

К практическим результатам, безусловно, относится выполненная соискателем модификация программного обеспечения для проведения структурных исследований на дифрактометре HUBER-5042 на более высоком уровне точности при сокращении длительности проведения эксперимента, измерение высокоугловых рефлексов до 152° по 2θ для гониометров эйлеровой геометрии и пр. Не менее важным практическим результатом работы А.М.Антипина видится возможность использования разделов диссертации в учебном процессе (естественно, при разрешении диссертанта!) при чтении лекций по курсам неорганической химии, кристаллохимии и дифракционным методам исследования.

К диссертационной работе есть замечания, которые относятся к представленному А.М.Антипиным анализу дифракционной картины и сформулированных выводах, не затрагивая прекрасно выполненного эксперимента.

1. В работе не описана предыстория изученных объектов: отсутствуют метод и условия получения номинально чистых монокристаллов, концентрация и способ введения ионов-активаторов в кристаллическую матрицу, нет

- размера и цвета изученных образцов (только для отдельных на рис. 22, причем без указания «что-есть-что»). Данная информация очень важна не только для правильной интерпретации результатов (формулы реальных составов кристаллов также отсутствуют в тексте диссертации), но и для установления корреляционных связей и формулировки роли метода (условий) получения кристаллов в проявляемых свойствах.
- 2. Автор диссертации не описал формы координационных полиэдров, а ограничился только словами: «искаженный куб» для многогранника с координационными числами (КЧ) 4+4 и 2+6. Нет уточнения формы полидра с КЧ=4: тетраэдр или тригональная пирамида, что определяется их симметрией. Во-первых, отсутствие этих данных не позволяет обобщать и сравнивать кристаллические структуры известных молибдатов. Во-вторых, не дает возможность корректно использовать кристаллохимическое понятие «взаимозамещение», которое в диссертации неправильно интерпретировано: если два компонента имеют разные координаты, хотя и близкие, то это не замещение, а внедрение.
- 3. При описании результатов и их анализе диссертант пользуется только размерами «замещаемого и замещающего» иона, хотя не мешало бы обратиться к величинам электроотрицательности, особенностям электронного строения и формальным зарядам. Например, у Pb^{2+} неподеленная электронная пара может быть пассивной и активной. В последнем случае на остаточной электронной плотности должен наблюдаться сгусток. С точки зрения теории изоморфной смесимости вызывает сомнение замещение Mo^{6+} на Mg^{2+} . Разница даже в одну единицу формального заряда (а здесь 4!) уже «затмевает» близкие кристаллохимические свойства – размерный фактор и фактор химической связи (см. соответствующие формулы в учебниках по теории изоморфной смесимости). С другой стороны, в структуре $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$, по данным диссертации, ионы W не замещают ионы Mo, хотя это прекрасный пример изоморфной пары, что подтверждено в многочисленных структурных работах по молибдатам и вольфраматам, в частности, для многочисленного семейства шеелитов. Причем в диссертационной работе (стр. 116) отмечено уменьшение параметров ячейки $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$ по сравнению с

$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, что подтверждает замещение Mo на W, а не внедрение. В последнем случае будет заметное увеличение параметров, что также известно из литературы.

4. Цитата: «Важнейший критерий оценки правильности структурных моделей с учётом взаимозамещения катионов Mo и Pr(Nd) – правильное кислородное окружение катионов». Вообще-то, если использовать какой-либо критерий для правильности структурных моделей, то этим критерием являются валентные усилия, в том или ином виде присутствующие в известных формулах.
5. Цитата: «Таким образом, исследования, проведённые методом XANES- и EXAFS- спектроскопии с использованием синхротронного излучения, подтверждают модели кристаллических структур $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, в которых атомы молибдена могут иметь различное кислородное окружение». Подтверждения этого вывода в работе нет, как и нет подтверждения октаэдрической координации внедренных ионов Mo: в табл. 15 представленные межатомные расстояния «внедренный молибден-кислород» свидетельствуют об отсутствии химической связи между ними (расстояние катион -анион $> 2\text{\AA}$). В то же время в табл. 11 дана тетраэдрическая координация для атома молибдена. Аналогично для $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$: два межатомных расстояния $\text{W}-\text{O} \geq 2\text{\AA}$ «выходят» за пределы первой координационной сферы (табл. 21).
6. Хотелось бы увидеть в заключении обсуждение результатов изучения $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и Ln_2MoO_6 с привлечением известных структурных данных (статистическая и локальная структура) других групп молибдатов, например, шеелитоподобных, для которых также рассмотрено изовалентное и гетеровалентное замещение в позициях высококоординированного ($\text{KЧ}=8$) и тетраэдрического катиона, внедрение иных катионов около этих позиций и появление компенсирующего электронейтральность кислорода, изменение симметрии и параметров ячейки, вызванное кинетическими процессами, а также наблюдаемое «нахождение» ионов Mo вблизи позиций катиона с $\text{KЧ}=8$.

Хочу подчеркнуть, что на основании имеющегося экспериментального материала могут быть разные версии его аргументированного научного описания и

объяснения. Отмеченные замечания можно рассматривать как взгляд «с другой стороны» и «информацию для размышления».

Диссертационная работа А.М.Антипина на тему «Строение монокристаллов редкоземельных молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$), Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) и легированных соединений на их основе» является законченной научно-квалификационной работой в области химии и физики твердого тела, имеет очевидную научную новизну и практическую значимость, соответствует паспорту специальности «Кристаллография, физика кристаллов» (01.04.18) и отвечает требованиям п.п. 2, 4, 5, 9, 11 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации А.М.Антипин показал себя высококвалифицированным специалистом и безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 «Кристаллография, физика кристаллов».

Содержание автореферата и диссертации соответствуют друг другу.

Доктор химических наук, профессор кафедры цифровых и аддитивных технологий института перспективных технологий и индустриального программирования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).

Кузьмичева Галина Михайловна

«22» декабря 2021 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 246 05 55 (IP 434), e-mail: kuzmicheva@mirea.ru

Адрес места работы:

119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д.78, «РТУ МИРЭА»

Подпись сотрудника

ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» Г.М.

Кузьмичевой удостоверяю:

