

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию И.П. Макаровой “Структурные аспекты фазовых переходов в кристаллах-суперпротониках”, представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

В диссертации И.П. Макаровой устанавливаются закономерности структурной организации относительно нового типа функциональных материалов, открытого в начале 1980-х годов в Институте Кристаллографии РАН и получившего название суперпротоники. Сотрудники ИК РАН Л.А.Шувалов и А.И.Баранов обнаружили, что в некоторых представителях семейства кислых солей щелочных металлов при относительно невысоких температурах (150 – 400) °С наблюдаются структурные фазовые переходы, сопровождающиеся появлением сравнительно высокой протонной проводимости. За прошедшее время представители этого семейства активно изучались разнообразными макроскопическими и структурными методами, количество представителей этого типа материалов значительно выросло, появились идеи их практического использования. Очевидно, что настало время обобщения накопленного фактического материала, и диссертационная работа И.П. Макаровой заполняет имеющийся пробел. Соответственно, нет сомнений, что эта работа является весьма актуальной как с общенаучной, так и с практической точек зрения. Следует отметить, кроме того, что работа И.П. Макаровой выделяется своей систематичностью, глубиной полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Диссертация написана по традиционной схеме, состоит из Введения, обзорной и четырех содержательных глав, посвященных различным представителям семейства суперпротоников, раздела с общими выводами по результатам работы и нескольких приложений, в которых в виде таблиц представлены полученные структурные данные. Помимо того, что все обсуждаемые в диссертации соединения являются кристаллами с высокой протонной проводимостью, есть еще два момента, объединяющих представленный материал. А именно, для всех представителей семейства выявлена важная роль имеющейся в кристалле сетки водородных связей в формировании атомной

структуры и установлено влияние ангармонизма тепловых колебаний атомов на протекание структурных фазовых переходов, происходящих при изменении температуры. Такой подход, к тому же основанный на прецизионном экспериментальном материале, позволил установить интересные связи между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами изученных кристаллов, главной из которых является взаимосвязь структурных изменений с появлением высокой протонной проводимости.

В первой (обзорной) главе приведены интересные сведения об открытии суперпротонов, их специфических особенностях, возможных практических применениях. Подробно рассмотрены вопросы, касающиеся формирования водородных связей, их геометрии, их проявлений в структуре суперпротонов. Интересен параграф с описанием современных методов локализации атомов водорода в структуре, включая сравнение возможностей дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Справедливо подчеркивается роль нейтронографии в получении прецизионных структурных данных о кристаллах с водородом. Очень подробно и хорошем научном уровне рассмотрена тема ангармонизма тепловых колебаний атомов и возможности дифракционного определения параметров ангармонизма, включая их физическую значимость. На примерах из работ автора диссертации проведены сравнения результатов структурного анализа нескольких кристаллов при различных приближениях в учете ангармонизма. В этой же главе рассмотрены особенности суперпротонных фазовых переходов с точки зрения изменения структурного мотива. Сделано несколько общих выводов, в частности, о том, что увеличение степени ангармоничности ведет, как правило, к изменению физических характеристик кристалла.

В последующих четырех главах приведены результаты исследований автора диссертации нескольких конкретных семейств суперпротонов: RbHSeO_4 и NH_4HSeO_4 (Глава 2), $\text{M}_3\text{N}(\text{AO}_4)_2$ (Глава 3), $\text{M}_9\text{H}_7(\text{AO}_4)_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Глава 4), $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (Глава 5). Не разбирая подробно содержание каждой из этих глав, отметим только некоторые специфические моменты.

Структурные данные для кристаллов RbHSeO_4 и NH_4HSeO_4 были получены на нейтронном дифрактометре на реакторе филиала НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Обнинск) при различных температурах. Это позволило определить локализацию атомов водорода и длины водородных связей с необходимой точностью. Анализ структуры кристалла RbHSeO_4 в сегнетоэлектрической фазе проведен в варианте с учетом его возможного

двойникования, что заметно повысило степень надежности полученных значений структурных параметров. Проведенное сравнение характеристик теплового движения атомов, определенных для разных температур, позволило сделать интересные выводы о наличии или отсутствии статических смещений для них. В случае атомов водорода эти данные стали дополнительным свидетельством их упорядочения при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

В ходе исследований структуры кристаллов группы $M_3H(AO_4)_2$ в области суперпротонного фазового перехода показано наличие динамического разупорядочения позиций атомов кислорода, формирующих водородные связи между тетраэдрами AO_4 . При этом происходит перестройка исходной системы водородных связей в динамически разупорядоченную систему и, как следствие, возникает характерная суперпротонная проводимость. Еще одним интересным результатом, приведенным в Главе 3, являются сведения о значительном изменении кинетики структурных перестроек при повышении температуры при замещении калия на аммонийные (NH_4) группы. Сделано заключение об обусловленности этого эффекта появлением новых и ослаблением некоторых существующих водородных связей в структуре.

В Главе 4 изложены результаты прецизионных исследований (рентгеновских и синхротронных) структуры кристаллов семейства $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot yH_2O$ и ее изменений при их нагреве. Сложность структурного анализа в этом случае была связана с довольно большим объемом элементарной ячейки (около 3200 \AA^3), низкой симметрией (моноклинная ячейка) и, соответственно, довольно большим числом (~ 500) уточняемых параметров. Однако немалое число измеренных статистически значимых отражений (около 20000) позволило определить длины водородных связей с точностью на уровне 0.05 \AA , что оказалось достаточным для формулировки интересных выводов о роли водородных связей в формировании условий для формирования протонной проводимости.

В кристаллах $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (смешанные сульфаты-фосфаты цезия) установлено наличие трех типов водородных связей, различающихся симметрией потенциала и количеством его минимумов. Еще одним интересным результатом стало обнаружение мультифазных состояний с разной симметрией элементарной ячейки.

Текст диссертации завершается выводами, которых сравнительно немного – всего пять. Они сформулированы обобщенно для пяти основных структурных типов изученных суперпротоников и в той или иной степени опираются на результаты, полученные для

отмеченных выше двух тем, объединяющих представленный в диссертации материал – роли сетки водородных связей в формировании атомной структуры и влиянии ангармонизма тепловых колебаний атомов на происходящие фазовые переходы.

Важным достоинством работы И.П. Макаровой является разнообразие экспериментальных методов, использованных для получения структурных данных. Помимо традиционной в работах такого типа рентгеновской дифракции, привлечены также дифракция синхротронного излучения и тепловых нейтронов. В ряде случаев комплементарность получаемых при этом данных существенно повысили их надежность и помогли в интерпретации результатов.

Нельзя не отметить хорошие язык и стиль изложения в работе И.П. Макаровой, а также полное отсутствие опечаток и жаргонных выражений. Диссертация хорошо иллюстрирована, особенно удачными являются рисунки структур и фурье-синтезов ядерной или электронной плотности. Список цитируемой литературы весьма обширен, что говорит о хорошем владении материалом. Приведенные в Приложениях многочисленные таблицы с координатами атомов, межатомными расстояниями и валентными углами понятно оформлены, все величины даны с их ошибками, что позволяет оценить качество проведенных экспериментов.

Возникшие по ходу чтения диссертации немногочисленные вопросы и замечания носят в основном редакционный характер. Например, в Таблице 1.1 расстояния D-H и H...A разбросаны по строкам и столбцам без какого-либо просматриваемого порядка, т.е. она могла бы быть сформирована более систематически. К тому же, буква D в обозначении D-H при первом прочтении ассоциируется с дейтерием.

Геометрический фактор в выражении для интенсивности дифракционного пика принято обозначать как “фактор Лоренца” (см., например, Современная кристаллография, том 1, с. 253, Москва, 1979).

Потенциалы в тексте характеризуются прилагательными “одноминимумный” или “двухминимумный”, вместо намного более читабельного “потенциал с одним (двумя) минимумом”.

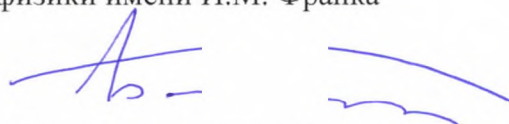
Величины приведенных в Таблице 1.4. изотропных тепловых факторов атомов Pb и Cs в структуре CsPbCl₃ составляют около 1.8 Å² и 6 Å², соответственно, что вряд ли разумно. Однако никакого объяснения этому факту найти не удалось.

В качестве пожелания можно отметить следующее. В представленной работе для определения (уточнения) структуры использованы три типа коротковолнового излучения: рентгеновское, синхротронное и нейтронное. Известно, что точность определения координат атомов и, как следствие, межатомных расстояний разная для разных излучений и разных атомов. Было бы хорошо провести соответствующее сравнение полученных результатов с этой точки зрения. Прежде всего, неопределенностей в длинах водородных связей в случаях синхротронного и нейтронного экспериментов.

В целом, можно констатировать, что диссертационная работа И.П. Макаровой выполнена на весьма высоком научном уровне. Сделанные замечания не снижают ценности полученных в работе результатов, научная новизна которых совершенно очевидна, так же как уже упоминавшиеся оригинальность, практическая значимость и общий большой вклад в суперпротонную науку. Основные результаты диссертационной работы полно и своевременно опубликованы в ведущих российских и зарубежных научных журналах, многократно и с успехом докладывались на конференциях.

Основываясь на вышесказанном, считаю, что диссертационная работа И.П. Макаровой "Структурные аспекты фазовых переходов в кристаллов-суперпротониках" является актуальной и законченной научно-исследовательской работой. По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа полностью соответствует всем требованиям ВАК. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. И.П. Макарова безусловно заслуживает присуждения ей учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Доктор физ.-мат. наук (01.04.07 – физика твердого тела), профессор,
главный научный сотрудник Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка
Объединенного института ядерных исследований
141980 г. Дубна, Моск. обл. ул. Жолио-Кюри, 6
e-mail: bala@nf.jinr.ru, т. 8-49621-65803



/Балагуров Анатолий Михайлович/

11.10.2018

"Подпись д.ф.-м.н., проф. А.М. Балагурова заверяю"
Ученый секретарь ЛНФ имени И.М.Франка, ОИЯИ
кандидат физ.-мат. наук



Худоба Дорота Марта/