

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Григорьевой Оксаны Петровны
на тему: «Иодаты и иодат-фториды металлов: синтез,
кристаллохимические особенности, нелинейно-оптические свойства»
по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия»

Диссертационная работа Григорьевой Оксаны Петровны посвящена синтезу иодатов и иодат-фторидов металлов, определению их структуры, кристаллохимическому анализу и изучению физических свойств. Разработка наукоемких технологий представляет сложную комплексную задачу, успешное решение которой во многом обусловлено созданием материалов с требуемыми техническими характеристиками. Поиск новых, перспективных для практических применений материалов является одним из актуальных направлений неорганической химии. Данная работа ориентирована на изучение иодатов и иодат-фторидов металлов, щелочных и редкоземельных, выявление закономерных связей их состава, строения и физико-химических параметров и создание научных основ целенаправленного синтеза и диагностики таких соединений, как материалов с нелинейно-оптическими свойствами.

Очевидным достоинством диссертации является выбранный комплексный подход для решения поставленных задач, включающий гидротермальный синтез фаз, использование для изучения полученных соединений ряда физико-химических методов, в том числе порошковую рентгеновскую дифракцию, рентгеноструктурный анализ, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопию, ЯКР-спектроскопию и измерения генерации второй гармоники, а также сравнительный анализ полученных и литературных данных для систематизации фаз в кристаллических семействах иодатов и

иодат-фторидов. Следует отметить большой объем выполненной систематической работы по поисковому гидротермальному синтезу и проведение диагностики полученных соединений на высоком современном уровне. Несомненны новизна, научная и практическая значимость результатов диссертации О.П. Григорьевой.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, главы, посвященной результатам и их обсуждению, заключения, результатов и выводов, списка цитируемой литературы, а также 16 приложений, содержащих таблицы с экспериментальными данными исследованных соединений. Приведенный список литературы (196 библиографических ссылок) говорит о хорошем владении материалом.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и основные задачи, перечислены методы исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, апробация результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (обзор литературы) проведен анализ работ, посвященных строению, полиморфным модификациям иодатов различных металлов, варьированию катионной подрешетки как возможному пути изменения структурных и функциональных характеристик, влиянию состава и структурных особенностей на нелинейно-оптические свойства, а также структуре и кристаллохимическим особенностям иодат-фторидов металлов с точки зрения возможности расширения класса нелинейно-оптических материалов. Рассмотрены успешно используемые для получения иодатов металлов методы, включая гидротермальный синтез, метод испарения растворителя, механохимический метод.

Вторая глава посвящена экспериментальной части работы. Приведены данные научного оборудования, используемые материалы при синтезе, детальное описание примененных методик синтеза и условий экспериментов

для получения соединений и выращивания кристаллов, а также процессы определения и характеристики полученных фаз. В результате гидротермального синтеза были получены кристаллы иодатных и иодат-фторидных соединений, в том числе ряд фаз получен впервые. Высокое дифракционное качество полученных монокристаллических образцов позволило провести рентгеноструктурный анализ и определить их атомную структуру, а также выполнить измерения и сделать надежные выводы о нелинейно-оптических свойствах кристаллов.

Третья глава посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению. Приведены результаты поискового синтеза, диагностики и сравнения фаз, в том числе при изменении состава шихты, условий синтеза.

Наряду с поисковым синтезом функциональных материалов, для впервые полученных фаз внимание было уделено также определению границ их термической устойчивости. Проведены измерения генерации второй оптической гармоники для новых соединений $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$) и продемонстрирована их способность генерировать сигнал второй оптической гармоники, интенсивность которого значительно превышает наблюдаемую в экспериментах с $\alpha\text{-SiO}_2$, т.е. они относятся к соединениям с сигналом высокой интенсивности. Для порошковых образцов установлена зависимость интенсивности сигнала второй гармоники от размера частиц. Для выращенных однотипным способом ряда кристаллов иодатов натрия с лантаноидами $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ выполнен анализ влияния изменений структурных параметров и выявлена корреляция между возрастанием величин эффективных нелинейно-оптических коэффициентов и увеличением ионного радиуса Ln.

Проведены эксперименты по поиску иодатов также в других кристаллических семействах, в том числе в системах с калием и редкоземельными элементами, исследования фазообразования в системах, включающих оксид или фторид скандия, карбонатные или фторидные, или иодатные производные щелочных металлов (K, Rb, Cs). В результате

систематической поисковой работы с использованием метода гидротермального синтеза найдены 6 новых иодатов, определена их структура и физико-химические характеристики. Наряду с новыми соединениями $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$) обнаружены новые фазы $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$, в которых один катион заменен протоном. В результате поискового синтеза цериевых производных в гидротермальных условиях обнаружены новые соединения $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ и $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$, а также продемонстрирована возможность частичного замещения в составах кристаллов иодатных групп ионами фтора, что открывает перспективы для расширения структурного многообразия фаз и диапазона их оптических параметров. Высокое дифракционное качество монокристаллов $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, полученных раствор-расплавным методом, и обнаруженного соединения KNHfF_5 позволило определить с помощью рентгеноструктурного анализа также их атомную структуру.

Кристаллические структуры соединений, полученных в ходе работы, депонированы в международную базу данных ICSD. Результаты работы, включающие методики гидротермального синтеза, существенно дополнившие список иодатов новые соединения и кристаллохимический анализ их структуры, важны как для решения фундаментальных проблем в области неорганической химии, так и для физического материаловедения, как основы для направленного синтеза новых перспективных нелинейно-оптических материалов.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, имеет очевидную новизну, обоснованные научные выводы и не вызывающие сомнений достоверные результаты. По материалам диссертации опубликованы 6 статей в высокорейтинговых научных рецензируемых журналах, а также тезисы 6 докладов на конференциях всероссийского и международного уровня.

Автореферат кратко и достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Вопросы и замечания по диссертации носят в основном редакционный характер:

- Стр. 5. Для соединений $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ в диссертации и в автореферате в ряде мест в формуле позиции Sc и H меняются. Чем обусловлен порядок элементов в формуле?

- Таблицы «Кристаллографические характеристики полученных иодатов». Для обозначения симметрии кристаллов принято определение «сингония» - триклинная, моноклинная и т.д.

- Таблицы «Кристаллографические характеристики полученных иодатов». При приведении данных РСА желательно в таблицах указывать используемое оборудование / дифрактометр, а также учет поглощения, параметры экстинкции. Это особенно важно для соединений с такими элементами, как лантаноиды.

- Приложение. Таблицы «Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры смещения». В английском варианте используется «equivalent isotropic displacement parameters of atoms (U_{eq})» или «atomic displacement parameters (ADPs)». На русском языке - это параметры тепловых колебаний.

- Приложение 1. Таблица 3. Для всех координат атомов указаны отрицательные значения, т.е. за пределами обсуждаемой элементарной ячейки.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите

диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Григорьева Оксана Петровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения

Отделения «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»

МАКАРОВА Ирина Павловна

10.12.2025

Согласна на обработку персональных данных.

Контактные данные:

тел.: +74991350330, e-mail: makarova@crys.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

Адрес места работы:

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,
лаборатория рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения

Тел.: +74991350330, e-mail: office@crys.ras.ru

Подпись сотрудника

Отделения «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» И.П. Макаровой
удостоверяю.

10.12.2025