

**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**

Иодат-ионы обладают рядом особенностей, обусловленных их пространственной и электронной структурой. Они имеют форму тригональной пирамиды, в вершине которой находится атом иода, а в основании – атомы кислорода. По этой причине они являются полярными. Кроме этого, так как связи I–O нелинейно поляризуемы, таковыми же в целом являются иодат-ионы и, при «удачном» взаимном расположении анионов, иодаты металлов. Наконец, при взаимодействии анионов IO_3^- друг с другом образуются межанионные контакты $\text{I} \cdots \text{O}$, способствующие образованию в кристаллах цепочек, двухмерных и трехмерных структур, что повышает вероятность образования нецентросимметричных кристаллических структур. Поэтому ряд иодатов обладает нелинейными оптическими свойствами и способен к генерации второй гармоники лазерного излучения. Такие свойства ярко проявляются у гексагонального иодата лития, в структуре которого иодат-ионы располагаются на осях шестого порядка и, следовательно, их оси ориентированы параллельно друг другу. Хотя нелинейные характеристики LiIO_3 не являются рекордными, кристаллы этого соединения предлагаются на рынке для применения в качестве удвоителей частоты. При этом названные кристаллы не лишены существенных недостатков: они гигроскопичные, хрупкие и при температуре немного выше 200°C претерпевают фазовый переход, что ведет к их растрескиванию. Поэтому поиск иодатов, лишенных перечисленных недостатков, является актуальной задачей.

Диссертация Оксаны Петровны Григорьевой посвящена систематическому поиску двойных иодатов, содержащих катионы щелочных и редкоземельных металлов в различных соотношениях. Выбор в качестве

одного из компонентов иодатов редкоземельных металлов позволил проанализировать влияние на структуру и свойства продуктов плавного изменения размера катиона в результате лантаноидного сжатия. Ранее предпринятые попытки кристаллизации таких соединений путем упаривания раствором приводили либо к исходным иодатам, либо к уже известным фазам, поэтому в качестве основного метода в диссертации использован гидротермальный синтез. Варьируя состав шихты и условия синтеза, Оксана Петровна синтезировала 8 новых соединений, что свидетельствует о **новизне** результатов работы. Для всех новых фаз были определены их кристаллические структуры, зарегистрированы ИК-спектры и изучена термическая устойчивость. Таким образом, **достоверность** полученных результатов не вызывает сомнения. Кроме этого, в ходе работы было синтезировано еще несколько новых фаз, которые представляли собой кристаллогидратные формы. По этой причине они не представляли интереса с точки зрения НЛО-свойств и поэтому только упоминаются в диссертации, но их детальная характеристика не осуществлялась.

Диссертация имеет традиционную структуру: она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, результатов и выводов, списка литературы и приложения.

Во введении О.П. Григорьева охарактеризовала актуальность работы, направленной на формирование фундаментальных предпосылок целенаправленного дизайна иодатов, проявляющих НЛО-свойства.

В литературном обзоре сформулированы структурные особенности иодатов и дан обзор структур и нелинейно-оптических свойств этих соединений.

В экспериментальной части описано использованное в работе оборудование, изложены использованные методики гидротермального синтеза и приведены их результаты.

В главе «результаты и выводы» приведены описания определенных автором структур в сочетании с их нелинейно-оптическими свойствами.

Итоги работы и перспективы дальнейших исследований в указанном направлении изложены в разделах «закключение» и «результаты и выводы».

По мнению оппонента, **выводы** данной работы и **выносимые на защиту положения** достаточно обоснованы полученным экспериментальным материалом и результатами его осмысления.

Однако, с точки зрения рецензента, в работе имеются некоторые недостатки.

1. Так как диссертационная работа озаглавлена «Иодаты и иодат-фториды металлов: синтез, кристаллохимические особенности, нелинейно-оптические свойства» без дальнейшей детализации, в конце литературного обзора следовало бы мотивировать, почему внимание автора было сфокусировано именно на двойных иодатов и иодат-фторидов щелочных и редкоземельных металлов.

2. По мнению оппонента, О.П. Григорьева при анализе координационных полиэдров слишком большое внимание уделяет т.н. «методу валентных усилий», что иногда приводит к ошибочному описанию координационных чисел и полиэдров. Например, для структуры $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ (стр. 117) на основании расчетов по методу валентных усилий атому Rb1 приписывается координационное число 7, при этом контакт Rb–O длиной 2.987 Å рассматривается как химическая связь, а следующий по длине контакт 2.996 Å уже связью не считается. Это сделано для того, чтобы сумма валентных усилий атома рубидия была близка к единице. По мнению оппонента, координационное число атома Rb1 равно 10. Такие же проблемы есть и в некоторых других структурах, например, в структуре $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ (стр. 107) координационное число Rb, по мнению оппонента, 9, а не 7.

3. Координационные полиэдры многих атомов в исследованных структурах сильно искажены, поэтому отнесение полиэдров к тому или иному типу требует количественных оценок, которые автором не даются. Например, в структуре $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ координационный полиэдр атома Pr1 описан как квадратная антипризма, тогда как согласно расчету с

использованием программы Polynator он ближе к тригональному додекаэдру. Аналогичные проблемы, в особенности с полиэдрами ионов щелочных металлов, есть и в других структурах.

4. Автор отмечает, что основной вклад в нелинейные свойства солей вносит иодат-ион. Обсуждается, что в каких-то структурах упаковка иодат-ионов близка к оптимальной, а в каких-то – нет. Однако нигде не делается попытки вычислить сумму векторов, соответствующих каждому из иодат-ионов в элементарной ячейке кристалла.

5. В выводе 1 (стр. 130) говорится, что интенсивность сигнала ГВГ у изоструктурных $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ зависит от объема элементарной ячейки, однако такой график в тексте не приводится – только графики зависимости от отдельных параметров a , b , c .

6. На стр. 98 имеется очень неудачное утверждение о том, что изменения углов в окружениях атомов иода в изоструктурной серии $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ невелики и находятся в пределах диапазона $91.2(3) - 172.7(3)^\circ$.

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 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 химических наук,
профессор кафедры общей химии
химического факультета

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский Государственный Университет имени
М.В. Ломоносова»

Яценко Александр Васильевич

подпись

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: 7(963)7249467, e-mail: yatsenko@struct.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение
3, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский Государственный Университет имени
М.В. Ломоносова», химический факультет

Тел.: 7(495)9395089; e-mail: yatsenko@struct.chem.msu.ru

Подпись официального оппонента, профессора химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова»
А.В. Яценко удостоверяю:

И.о. декана химического факультета,
Д.х.н., профессор РАН

С.С. Карлов