

Отзыв

На автореферат диссертации Раскиной Марии Владимировны “Катион-дефицитные соединения со структурой шеелита и их свойства”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа Раскиной М.В. посвящена исследованию соединений с шеелитоподобной структурой. Изменение состава данных соединений приводит к вариациям их химических свойств, что делает их ценными функциональными материалами. Лазерные материалы, люминофоры, пьезо- и сегнетоэлектрики – вот далеко не полный перечень областей их применения. Поэтому данная работа имеет не только научную, но и практическую ценность.

Важным фактором, определяющим научную актуальность данной работы, являются кристаллографические особенности строения соединений с шеелитоподобной структурой. Гетеровалентное катионное замещение в таких соединениях приводит к образованию вакансий в различных катионных позициях, а упорядочение катионов и вакансий – к образованию разнообразных сверхструктур. Для определенных элементов и/или соотношения элементов такое упорядочение оказывается несоразмерным, то есть приводит к образованию модулированных структур. Их точное определение невозможно без использования подходов $3+d$ мерной кристаллографии и соответствующих навыков в проведении экспериментов и процесса уточнения, а также адекватной интерпретации полученных результатов.

В качестве объектов исследований были выбраны молибдаты и вольфраматы щелочных/щелочноземельных и редкоземельных металлов. Разработаны методики синтеза фаз различного состава, исследованы их структуры и физические свойства, в первую очередь люминесцентные, определено влияние состава и структуры на люминесцентные свойства, определены механизмы возбуждения люминесцентных центров в зависимости от состава фаз.

Следует также отметить, что подавляющая часть представленной работы выполнена самим соискателем, что говорит о ней как о разностороннем и хорошо подготовленном специалисте. Особо хочется отметить овладение автором методиками многомерной кристаллографии, поскольку в России таких специалистов крайне мало. Необходимо также отметить использование данных дифракции электронов для определения структур, что в настоящее время является большой редкостью. Результаты данной работы опубликованы в двух статьях в международных высокорейтинговых научных журналах и доложены на трех конференциях, как российских, так и международных. Остается добавить, что проведенные исследования, хотя и не имеют ярко выраженного прикладного характера, позволяют использовать полученные результаты для разработки материалов с важными, в первую очередь люминесцентными, физическими свойствами.

Значимых недостатков в автореферате не обнаружено. Основное и единственное замечание касается уточнения модулированной структуры $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$. По мнению автора вещество кристаллизуется в пространственной группе $(3+2)$ -мерной пространственной группе $I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$. и векторами модуляции $(0.54, 0.81, 0)$ и $(-0.81, 0.54, 0)$. Однако подобную дифракционную картину можно получить и при двойниковании моноклинной структуры с параметрами $a = b$, углом моноклинности 90° и матрицей двойникования $(0 \ -1 \ 0 / 1 \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ 1)$. Причем, скорее всего, такое двойникование будет когерентным в силу особенностей структуры. В пользу моноклинной версии говорят опубликованное ранее уточнение структуры $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ и приведенное в данной работе уточнение структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ по данным электронной дифракции (обе структуры – $I2/b(\alpha\beta 0)00$). Однако окончательное решение можно сделать только по результатам структурного уточнения. К сожалению, в автореферате не приведены даже базовые критерии подобных уточнений, что не позволяет сделать вывод о правомерности выбранного подхода.

Достоверность остальных полученных результатов не вызывает никаких сомнений. Работа выполнена на высоком научном уровне, а её автор, Раскина Мария Владимировна, заслуживает степени кандидата химических наук.

Старший научный сотрудник
Химического Факультета МГУ, к.х.н.,

Миронов А.В.

28.11.2014

