

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Симоновой Екатерины Александровны
«Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F и выращивание
кристаллов – BaV₂O₄ (ВВО) и фторидоборатов», представленную диссертационному
совету Д 003.067.02 на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических
наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертационная работа Симоновой Е.А. посвящена изучению тройной взаимной системы Li, Ba // VO₂, F с целью выращивания оптически совершенных объемных монокристаллов бората бария β-BaV₂O₄, одного из наиболее востребованных в современной лазерной технике. Кроме того, в названии диссертации не отражена еще одна существенная часть работы по изучению четверной взаимной системы Li, Ba, B // O, F и синтезу объемных кристаллов фторидоортобората LiBa₁₂(VO₃)₇F₄, также перспективного для применения в разнообразных оптических системах.

Конкретная задача исследования – поиск новых растворителей для улучшения качества и, соответственно, генерационных характеристик кристаллов, а также максимального коэффициента выхода продукта.

Работа относится к междисциплинарным, что обусловлено ее физико-химической и кристаллографической направленностью, связью с минералогией, материаловедением, кристаллофизикой и рядом других смежных областей.

Актуальность диссертационной работы Симоновой Е.А. связана с тем, что к настоящему времени оптимальный растворитель для выращивания кристаллов β-BaV₂O₄ нужного качества, востребованного современной наукой и техникой, не найден.

Хотя в большинстве случаев материалы с функциональными свойствами не имеют аналогов среди природных соединений, в работе получены результаты, которые могут быть полезны для понимания процессов кристаллизации боратов в природных условиях. И наоборот, знание кристаллохимии боратов может помочь в поисках оптимальных условий их кристаллизации. Таким образом, **выбор объектов** Симоновой Е.А. удачный: бораты не только представляют интерес в различных отраслях науки и техники, но и кристаллохимически крайне разнообразны, даже по сравнению с кремнекислородными соединениями.

Несомненным достоинством работы является использование рентгеноструктурного анализа для идентификации кристаллических фаз. Эксперименты получены на современных дифрактометрах, структуры соединений расшифрованы и уточнены с использованием известных программ. Так диссертантом уточнены химический состав и структура синтезированного в тройной системе BaV₂O₄ – BaO – BaF₂ нового соединения Ba₃(VO₃)_{2-x}F_{3x}.

В его ромбической структуре установлен смешанный положительно заряженный каркас из 12 атомов бария, соединенных шестью треугольниками бора, полости которого статистически заселяют так называемые «гостевые» анионы $(\text{BO}_3)^{3-}$ и F^- , что является редким, в природе пока не обнаруженным, сочетанием. Уточнены заселенности позиций не только атомов O, F, но и B, для которых заселенность, эквивалентная одному атому водорода, в присутствии большого числа атомов очень тяжелого бария, представляет серьезную проблему для рентгеноструктурного анализа. Тем не менее, структура уточнена до низких значений *R*-факторов, что свидетельствует о достоверности полученных данных и высокой квалификации диссертанта. Результаты этой структурной расшифровки пополняют кристаллохимические данные о неорганических соединениях и их потенциальных природных аналогов.

Практическая значимость работы базируется на полученных автором нескольких важнейших результатах.

– Проведено более 550 экспериментов по изучению тройной взаимной системы Li, Ba // BO_2 , F и четверной взаимной системы Li, Ba, B // O, F с целью выращивания объемных кристаллов методами твердофазного синтеза и спонтанной кристаллизации на платиновую петлю с последующим комплексным изучением продуктов экспериментов методами рентгенографии и дифференциального термического анализа.

– Автором установлено, что тройная взаимная система Li, Ba // BO_2 , F перспективна для выращивания оптически совершенных объемных монокристаллов бората бария β - BaB_2O_4 , а лучшим растворителем является LiF, в то время как BaF_2 вызывает деградацию раствора-расплава.

– В четверной взаимной системе Li, Ba, B // O, F синтезированы объемные кристаллы фторидоортобората $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$, также перспективного для применения в разнообразных оптических системах.

– В тройной системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$ впервые выращены и охарактеризованы кристаллы нового соединения $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$.

– В системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) выращены и охарактеризованы не только кристаллы главного объекта исследования β - BaB_2O_4 , но и четырех сопутствующих соединений: $\text{Na}_3\text{Ba}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$, $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, LiBaF_3 и $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$.

– По результатам исследований автором подана заявка на изобретение.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 134 наименований. Объем диссертации составляет 129 страниц, в том числе 58 рисунков и 16 таблиц.

Во **введении** дается основная характеристика работы, ее цели и задачи, новизна и практическая значимость, защищаемые положения, апробация результатов исследования.

В **первой главе** (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА БОРАТОВ, ИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ) достаточно детально изложены общие кристаллофизические принципы нелинейно-оптического преобразования излучения в нецентросимметричных кристаллах и их применение в прикладной оптике. Детально описаны свойства кристаллов обеих модификаций BaV_2O_4 , проанализированы физико-химические проблемы получения кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ оптического качества разными методами. Обосновывается необходимость комплексного исследования тройной взаимной системы $\text{Na, Ba, V} // \text{O, F}$, объединяющей основные растворители для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

Отдельный раздел посвящен обзору природных боратов, приведены сведения о кристаллохимических особенностях соединений бора, их классификации, а также обсуждению координации кислорода в сложных боратных группировках.

Во **второй главе** (ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ) описаны методы исследования фазовых равновесий в тройной взаимной системе и в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-MF}$: твердофазного синтеза, дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, модифицированный метод визуально-политермического анализа, спонтанной кристаллизации расплава на платиновую петлю. Для исследования кристаллических фаз – методы рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, оптической спектроскопии и другие.

Третья глава (ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K}$): СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ) посвящена физико-химическому анализу фазовых равновесий в тройной системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-BaO-BaF}_2$. Подробно описаны выращивание и рентгеноструктурный анализ нового соединения $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$.

В **четвертой главе** (ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ВЫРАЩИВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ В ТРОЙНОЙ ФАЗОВОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li, Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$) дается классификация существующих тройных систем, характеристика исследованных автором фазовых равновесий и сравнительный анализ растворителей в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$. Показана перспективность этой системы и найден наилучший растворитель для выращивания кристаллов бората бария. Описано получение и исследование кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

Пятая глава (ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Ba, V, Li} // \text{O, F}$) посвящена исследованию четверной системы,

выращиванию и исследованию кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$. Разработанный автором новый подход позволил вырастить объемные кристаллы, пригодные для применения в качестве дихроичных поляризаторов.

Раздел **заключение** подводит итоги проведенных исследований.

Вопросы и замечания. У оппонента нет принципиальных замечаний к обсуждаемой фундаментальной работе. Однако можно отметить следующее. Хотя на сегодняшний день структурно изучено около 200 природных и тысячи синтетических соединений бора, информация по кристаллохимии боратных минералов труднодоступна, т.к. содержится лишь в отдельных статьях и собрана в немногочисленных обзорах. Наиболее полным и достаточно актуальным является обзор Дж.Грайса, П.Бёрнса и Ф.Хоторна (Canad. Mineral., 1999). К сожалению, он не числится в списках используемой литературы диссертанта, а мог бы помочь автору избежать некоторых неточностей в разделе 1.1. («Общие сведения о кристаллохимии боратов»).

– Стр. 14, строка 3 снизу. В структуре суанита содержится не треугольник, как указывает автор, а пирогруппа $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ из двух треугольников.

– Стр. 17, строка 5. Минерал метаборит не содержит плоских кольцевых групп $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ из треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$, а состоит, как и нифонтовит, из трехчленных тетраэдрических колец $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_6]^{3-}$, которые объединяются в каркас $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]$.

– Стр. 18. Автор обсуждает необычность структуры боратов, в которых атом О связан с тремя атомами бора в тетраэдрической координации. Однако такое строение характерно для многих минералов бора. Гораздо больший интерес представляет кубический высокотемпературный боратит, в каркасе которого атом О связан с четырьмя атомами бора. Рентгеноструктурный анализ показал, что расстояние до этого кислорода В-О возросло до 1.67 Å, в то время как до трех других сохраняется в пределах средних значений 1.43-1.47 Å.

– Стр. 19, последний абзац. Ошибка в формуле авогадрита: KCsBF_4 вместо $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$.

– Стр. 19, последние строчки. К числу самых сложных полианионных соединений автор относит улескит, авогадрит и буру. Однако это не так. Есть много минералов, гораздо более сложных химически и структурно. Самыми сложными являются каркасные принглейт и рутенбургит $\text{Ca}_9[\text{B}_{26}\text{O}_{34}]\text{Cl}_4(\text{OH})_{24} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. В этих триклинных мегаструктурах, состоящих из крупных полианионных молекул из чередующихся BO_4 - и BO_3 -групп, с каналами, занятыми Ca, Cl и H_2O , содержатся 110 независимых атомов. Кстати эти минералы, как и каркасные алюмосиликаты, возможны в технологичных применениях.

– Результаты рентгеноструктурного анализа фаз, полученных в процессе синтеза (глава 3), приведены лишь для одного соединения $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$. Было бы интересно показать структурные особенности ряда других полученных автором соединений.

– В списке литературы в публикации (Расцветаева и др.) не указан год издания.

Сделанные замечания не являются существенными и не умаляют общее благоприятное впечатление от диссертации Симоновой Е.А., которая представляет собой законченное научное исследование, четко изложенное и хорошо оформленное. Результаты работы являются новыми, оригинальными, не имеют аналогов и своевременно опубликованы в рецензируемых журналах. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Тема и содержание диссертации полностью соответствуют коду специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография» по геолого-минералогическим наукам. По актуальности и новизне полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Симоновой Е.А. соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Главный научный сотрудник

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

Доктор геол.-мин. наук

Расцветаева Р.К.

Подпись удостоверяю:

Ученый секретарь

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Дьякова Ю.А.



* Расцветаева Рамиза Кераровна, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Адрес организации: 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Тел.: 8 (499) 135-34-00. E-mail: rast@ns.crys.ras.ru