

О Т З Ы В Буташина Андрея Викторовича

об автореферате диссертационной работы Макаровой И.П. «Структурные аспекты фазовых переходов в кристаллах-суперпротониках», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

В диссертации И.П. Макаровой впервые определена атомная структура, ее изменения при повышении температуры, и установлена структурная обусловленность изменений физических свойств некоторых кристаллов-суперпротоников, составы которых описываются химической формулой $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$). Показано, что различия в формировании системы водородных связей, включая различные типы таких связей, при фазовых переходах или замещении атомов обуславливают изменения физических свойств, в том числе и появление высокой протонной проводимости. В кристаллах $(K, NH_4)_3 H(SO_4)_2$ и $(K, NH_4)_9 H_7 (SO_4)_8 \cdot H_2O$ обнаружено, что замещение калия аммонием приводит к изменениям системы межатомных связей, координационного окружения катионов и появлению дополнительных водородных связей, что существенно изменяет кинетику формирования суперпротонных фаз. Диссертантом показано, что при проведении структурных исследований для установления атомных механизмов фазовых переходов, наряду с анализом позиционных параметров атомов, существенное значение имеют выявление отклонения параметров тепловых колебаний атомов от гармонического приближения и учет ангармонических параметров.

Судя по автореферату, на защиту выносятся результаты объемного многолетнего труда, отличающегося достоверностью, научной и практической значимостью.

Однако изучение разделов «Новизна» и «Положения, выносимые на защиту» автореферата выявило недостатки работы, на которые нельзя не обратить внимание:

1. Замечание к пункту 6 «Научная новизна»

В конце 1990-начале 2000 гг. в Калифорнийском технологическом институте интенсивно изучали кислые фосфат-сульфаты цезия как суперпротоники (рост монокристаллов, структура, электропроводность, фазовые переходы). Результаты этих исследований уточнены и подытожены в диссертации одного из членов того проектного коллектива – К. Чизхольма [1], причем за 10 лет до первой публикации И.П. Макаровой на эту тему.

В частности, Чизхольмом получены монокристаллы нового кубического соединения $Cs_6(H_2SO_4)_3(H_{1.5}PO_4)_4$, расшифрована его кристаллическая структура (пр.гр. $I\bar{4}3d$, $a=14.539(6)$ Å, $R=0.0164$), обнаружено скачкообразное увеличение электропроводности и структурный фазовый переход в

кристаллах при нагреве свыше 100°C. В ряде кислых фосфат-сульфатов цезия, моноклинных при комнатной температуре, при повышении температуры им обнаружен переход в мультифазное состояние (тетрагональные и кубические фазы).

В диссертации И.П. Макаровой описанные в предыдущем абзаце результаты представляются как собственные, оригинальные и новые, без ссылок на работу К. Чизхольма [1], хотя очевидно, что пионером этих исследований является именно К. Чизхольм, и результаты по праву принадлежат ему. Из-за этого диссертация И.П. Макаровой формально подпадает под действие *пункта 20* *з* Положения о присуждении ученых степеней.

2. Замечание к пункту 1 «Положения, выносимые на защиту»

Совокупность исследованных соединений описывается в диссертации химической формулой: $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4; AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), без указания диапазонов изменения индексов, т.е. значения индексов произвольны. Тогда, если положить $y=0$, а $m=1$ и $n=1$, то получим, в частности, соединения $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4 – известные материалы с суперпротонной проводимостью, которые были синтезированы и досконально исследованы без участия диссертанта и до нее [2-5].

Так что данное «Положение, выносимое на защиту» диссертации И.П. Макаровой, не в полной мере соответствует *пункту 10* Положения о присуждении ученых степеней по критерию «Новизна».

3. Замечание к пункту 3 «Положения, выносимые на защиту»

Структурная модель суперпротонной проводимости высокотемпературных фаз кислых сульфатов, селенатов, фосфатов и др. солей **общеизвестна** [1-3]: движение протонов в этих солях обусловлено реориентацией (либрацией или вращением) тетраэдров XO_4 (говоря по-другому – разупорядочением атомов кислорода [1,2]) в комбинации с трансляциями протонов вдоль динамически разупорядоченной сетки водородных связей. Основы модели впервые были представлены в работах [4-6]. Детально исследованы и фазовые переходы в состояние с суперпротонной проводимостью, поскольку при нормальных условиях указанные соединения суперпротониками не являются [1-6]. Статьи [4-6] датируются 1984 г., т.е. тремя годами ранее первой публикации диссертанта по теме «суперпротоники».

Так что данное «Положение, выносимое на защиту» диссертации И.П. Макаровой, которое в целом повторяет известную модель, не в полной мере соответствует *пункту 10* Положения о присуждении ученых степеней по критерию «Новизна».

Использованная литература

1. *C.R.I. Chisholm*. Superprotonic Phase Transitions in Solid Acids: Parameters affecting the presence and stability of superprotonic transitions in the MH_nXO_4 family of compounds ($X=S, Se, P, As$; $M=Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$) // Thesis Deg. Ph. D. California Institute of Technology, Pasadena, California, 2003.
2. *А.И. Баранов*. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость (обзор) // Кристаллография. 2003. Т. 48. №6. С. 1081.
3. *К.-D. Kreuer*. Proton Conductivity: Materials and Applications (Review) // Chem. Mater. 1996. V. 8. P.610.
4. *R. Blinc, P. Dolinsek, B. Lahainar, I. Zupancic, L.A. Shuvalov, A.I. Baranov*. Spin-lattice relaxation and self-diffusion study of the protonic superionic conductors $CsHSeO_4$ and $CsHSO_4$ // Phys. Status Solidi (b). 1984. V. 123. No 1. K83.
5. *A.I. Baranov, R.M. Fedosyuk, N.M. Schagina, L.A. Shuvalov*. Structural phase transitions to the state with anomalously high-ionic conductivity in some ferroelectric and ferroelastic crystals of bisulfate group // Ferroelectric Letters. 1984. V.2. P.25.
6. *Ю.Н. Москвич, А.А. Суховский, О.В. Розанов*. Исследование ионных движений и высокотемпературного фазового перехода в кристаллах NH_4HSeO_4 и $RbHSeO_4$ // ФТТ. 1984. Т. 26. №1. С. 38.

Указанные замечания несколько снижают значимость представленной работы, однако она соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Макарова И.П. – заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов».

Кандидат физ.-мат. наук (специальность 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов), и.о. ведущего научного сотрудника Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333, Ленинский пр. 59, тел. 8(499)135-63-11, boutic@crys.ras.ru

Согласен на обработку персональных данных.

22.10.2018

 А.В. Буташин

ПОДПИСЬ А.В. БУТАШИНА ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН



 Л.А. Дадинова