

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации 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

Прогресс в сфере инноваций основан на получении новых материалов и разработке новых технологий, что сопровождается возрастающим потреблением энергии. Поэтому создание энергоэффективных материалов и технологий – одна из важных задач на этом пути. Кристаллы-суперпротоники семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot (yH_2O)$, изучению которых посвящена диссертационная работа Макаровой И.П., обладают высокой протонной проводимостью при температуре ниже 300°C, что оптимально для работы, например, топливных элементов. Интерес к этим соединениям обусловлен также возможностью выявления влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства материалов - фундаментальной проблемы физики конденсированного состояния. Актуальность исследований Макаровой И.П. несомненна.

Основной целью работы Макаровой И.П. являлось установление закономерных связей между структурой и физическими свойствами в кристаллах-суперпротониках. Такая информация необходима для создания микроскопической теории этих свойств и для получения кристаллов с необходимыми функциональными свойствами и характеристиками. Для этого в работе определены атомные структуры новых кристаллов, исследованы структурные фазовые переходы и влияние изоморфных замещений на фазовые переходы, установлены структурные изменения при повышении температуры, в том числе в системах водородных связей и их найдены корреляции с химическим составом и физическими свойствами. Эта цель достигнута. Согласие данных, полученных разными методами, подтверждает достоверность и надежность полученных в диссертации результатов.

Отметим вывод о том, что наличие аналогичных структурных элементов обуславливает наблюдаемые закономерности в структуре кристаллов - динамическое разупорядочение атомов кислорода в тетраэдрах AO_4 и модификацию систем водородных связей при повышении температуры. Это, в свою очередь, обуславливает изменения физических свойств, включая появление высокой протонной проводимости. Установлено, что замещение в кристаллической структуре катионов или групп AO_4 даже в малых количествах, изменяя систему водородных связей, обуславливает изменение физических свойств, в том числе кинетику формирования высокотемпературных фаз. Показано, что перестройка водородных связей в кристаллах, включающих молекулы воды, может существенно затруднять обратную диффузию воды и стабилизировать высокотемпературные фазы. Эти результаты являются новыми.


Важно указать, что получение структурных данных для водородсодержащих соединений потребовало прецизионных структурных исследований кристаллов, учета тонких особенностей

взаимодействия излучения с образцом, детального анализа, как позиционных параметров, так и параметров тепловых колебаний атомов, надежной локализации атомов водорода. В качестве замечания, отметим отсутствие в автореферате описания методики локализации и уточнения параметров атомов водорода по рентгенодифракционным данным. Тем не менее, подходы и методы, отработанные в диссертации, могут быть рекомендованы для применения при изучении сложных водородсодержащих соединений и кристаллов с фазовыми переходами.

Результаты исследований Макаровой И.П. опубликованы в отечественных и международных рецензируемых журналах и прошли обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Они отличаются научной и практической значимостью и вносят весомый вклад в структурную кристаллографию.

Судя по автореферату, диссертационная работа Макаровой И.П. по актуальности тематики, новизне и достоверности полученных результатов, законченности соответствует всем критериям и требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор И.П. Макарова заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Цирельсон Владимир Григорьевич
Доктор физико-математических наук
Профессор

 (Цирельсон В.Г.)

Заведующий кафедрой квантовой химии

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

125047, Москва А-47, Миусская площадь, 9

Тел. :+7-499-978-9584

E-mail vtsirelson@yandex.ru

Согласен на обработку персональных данных.

 14.09.2018

Подпись д.ф.-м.н. В.Г. Цирельсона заверяю.



