

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Реутовой Ольги Валерьевны
на тему: «Кристаллические структуры новых синтетических иодатов и германат-силикатов с крупными катионами: тополого-симметричный анализ и соотношение структура-свойства»
по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых
(химические науки)

Актуальность диссертационной работы О.В. Реутовой связана с решением задач изучения закономерностей и взаимосвязей структурных особенностей кристаллических веществ, что не только расширяет общие представления о кристаллохимии и связи кристаллических структур с потенциально полезными функциональными свойствами материалов на основе синтезируемых кристаллов, но и может дать предсказания для направления поиска новых материалов с обусловленными кристаллической структурой функциональными свойствами, что является актуальным вопросом материаловедения. В качестве инструмента такого анализа кристаллических структур автором был использован тополого-симметричный подход с применением OD-теории Дорнбергер-Шифф, который в дополнение к классическому кристаллохимическому анализу структур, позволяет выявлять тонкие симметричные особенности строения и их влияние на свойства кристаллов, выделять структурные семейства, предсказывать существование новых структурных разновидностей и их возможные свойства. Для решения поставленных в работе задач автором были определены структуры и представлен кристаллохимический анализ 11 новых соединений, включая 7 оригинальных структур и 4 аналога известных соединений.

Научная новизна рассматриваемой работы состоит в упомянутом определении упомянутых выше кристаллических структур (твердых силикат-германатных растворов и ряда сложных иодатов), а также в применении тополого-симметричного OD-подхода как метода анализа кристаллических структур и соотношений структура-свойства на примере семейств нелинейно-оптических иодатов.

Выносимые на защиту положения соответствуют полученным в работе научным результатам.

В заключении по итогам выполненной работы и анализа полученных результатов сформулированы новые полученные автором научные результаты, а кроме того

отмечается, что тополого-симметричный анализ является универсальным методом, позволяющим комплексно охарактеризовать структуры соединений различных классов. Также в заключении по работе автор отмечает, что в работе продемонстрировано применение тополого-симметричного подхода для решения ряда кристаллохимических задач, включая структурную классификацию и поиск взаимосвязей между структурами различных соединений, предсказание гипотетических разновидностей структур, определение соотношения структура-свойства и прогнозирование возможных свойств в предсказанных разновидностях, поиск возможного пропущенного центра инверсии в ходе структурных расчётов, исчерпывающее описание структур с разупорядоченным строением.

Достоверность полученных в работе результатов, выводов, обобщений и защищаемых положений обусловлена использованием комплекса экспериментальных методов исследования, включающего монокристалльную и порошковую рентгеновскую дифракцию, рентгеноспектральный микроанализ для определения элементного состава исследуемых кристаллов, термический анализ, инфракрасную спектроскопию пропускания, исследование генерации второй оптической гармоники по схеме Куртца и Пэрри с использованием импульсного ИАГ: Nd-лазера. С полученными экспериментальными данными автором были согласованы результаты кристаллохимического анализа структур с использованием тополого-симметричного подхода в рамках OD-теории Дорбергер-Шифф.

Практическая и теоретическая значимость работы заключается в том, что автором показано, что тополого-симметричный OD-анализ позволяет выявить тонкие симметричные особенности, обосновывающие минимальные проявления свойств в кристаллах, а также предсказать новые разновидности структур и их свойства, что способствует развитию теоретических методов исследования вещества. Полученные автором новые структурные данные внесены в международные базы данных ICSD и CCDC. Результаты диссертационной работы будут использованы в учебном курсе «Порядок-беспорядок в структурах и политипия минералов» для магистрантов кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ, в других курсах кафедры, а также могут быть использованные в курсах кристаллохимии и структурной химии в других структурных подразделениях МГУ или других ВУЗов.

По теме диссертации опубликовано 10 статей в научных журналах, включенных в список научных изданий, в которых могут быть опубликованы результаты диссертационных исследований, защищаемых на диссертационных советах МГУ.

Результаты работы были доложены на 9 Российских и международных научных конференциях.

Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемых источников (202 наименований). Общий объем - 127 страниц, включая 53 рисунка и 34 таблицы. Содержание автореферата соответствует содержанию работы.

Вместе с тем, в результате ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Если полученные в работе силикат-германаты являются твердыми растворами со случайным распределением Si и Ge в однопозиционных позициях, может ли автор дать предположение о концентрационных пределах существования этих твердых растворов?
2. Есть ли у автора уверенность, что состав исследуемого твердого раствора не меняется по объему исследуемого кристалла?
3. Можно ли ожидать для исследованных силикат-германатов возможности замещения Cs на K или Rb в $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2$ и K на Cs или Rb в $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$, с учетом больших средних расстояний от щелочного катиона до кислорода в обеих структурах (табл. 6 и 9)?
4. По определенной автором структуре $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ средние расстояния Ba-O заметно (на 0.226 \AA) меньше средних расстояний K-O (табл.9). Как это можно объяснить, учитывая, что ионный радиус Ba^{2+} на 0.05 \AA больше ионного радиуса K^+ ?
5. Автором приводятся только качественные данные рентгеноспектрального микроанализа, насколько количественные данные, полученные этим методом, согласуются с полученными авторами при уточнении структуры?
6. Описание в работе условий гидротермального синтеза кристаллов представляется неполным (не указаны температура, количественный состав раствора по минерализаторам). Можно ли ожидать, что при некотором изменении этих условий синтеза будут получены силикат-германатные твердые растворы с другим соотношением Si/Ge или иодаты другого состава по политипам (возможно разупорядоченные)?
7. На стр.48 автор пишет, что средняя величина между ионными радиусами Ba^{2+} и Pb^{2+} близка к ионному радиусу Sr^{2+} . Но ионный радиус Pb^{2+} больше ионного радиуса Sr^{2+} . Приведенное в работе значение для ионного радиуса Pb^{2+} (0.98 \AA), вероятно, относится к Pb^{+4} . Кроме того, ссылка [184] относится к статье Шеннона и Прюитта (1969), тогда как численные значения ионных радиусов на стр.48 приведены по шкале Белова и Бокия.

8. С чем автор связывает существенное расхождение интенсивностей дифракционных пиков на экспериментальной (рис.25) и расчетной (рис.26) порошковых дифрактограммах $Rb_3Sc(IO_3)_6$?

Указанные вопросы и замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (химические науки), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно приложениям № 8, 9 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Реутова Ольга Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (химические науки).

Официальный оппонент:

Кнотько Александр Валерьевич

доктор химических наук, специальность 02.00.21 – химия твердого тела,

доцент по специальности 02.00.21 – химия твердого тела,

профессор кафедры междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Кнотько Александр Валерьевич

Контактные данные:

119991, Москва, ГСП, Ленинские горы, вл.1, стр.73 факультет наук о материалах МГУ

Тел. +7(495)939-4259

e-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

подпись профессора А.В. Кнотько удостоверяется

ученым секретарь факультета наук о матери

к.х.н.