

## 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 поиска полезных ископаемых» (химические науки)

Гидротермальных синтез в многокомпонентных системах является одним из наиболее эффективных и технологически доступных способов поиска новых неорганических фаз, который позволяет получать сложные соединения переменного состава и строения, содержащие редкие и рассеянные элементы (например, Ge, In, Sc, Rb, Cs, I и др). При этом, многие из полученных соединений, благодаря своим структурным особенностям, могут обладать перспективными физическими свойствами – нелинейно-оптическими, люминесцентными, магнитными и др. В то же время, дополнительное применение подходов современного теоретического кристаллохимического анализа и дизайна кристаллических структур позволяет делать крупные структурные обобщения и проследивать взаимосвязь типа «состав-структура-свойства», а также выделять модулярные, политипные или полисоматические серии, в ряду которых свойства меняются закономерным образом. Таким образом детальное изучение тонких особенностей строения продуктов синтеза в многокомпонентных системах с использованием дифракционных и спектроскопических методов является актуальным для современной минералогии (так как позволяет получать аналоги минералов и изучать растворимость рассеянных элементов в минеральных матрицах) и неорганического материаловедения, что является традиционным подходом направления физики минералов.

Диссертационная работа Реутовой О.В. посвящена синтезу, рентгеноструктурному и спектроскопическому исследованию, а также сравнительному кристаллохимическому и тополого-симметричному анализу соединений сложного состава, относящихся к классам германат-силикатов и иодатов. В частности, определены кристаллические структуры новых смешанных германат-силикатов состава  $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ ,  $BaIn(Si_{0.8}Ge_{0.2})_3O_9 \cdot H_2O$  и иодатов состава  $Ba(OH)(IO_3)$ ,  $PbF(IO_3)$ ,  $Na_3Fe(IO_3)$ ,  $Rb_3Sc(IO_3)_6$ ,  $Cs_3Ta(IO_3)$ ,  $Cs_5[Sc(IO_3)_9](IO_3)_2$ , а также  $CsHIn(IO_3)_6$ . Кроме того, на высоком профессиональном уровне прослежено кристаллохимическое родство полученных новых соединений с родственными фазами, что позволило как дополнить известные структурные семейства, так и выделить новые:  $MX(IO_3)$  ( $M = Bi, Ba, Pb; X = O^{2-}, OH, F$ );  $A_3M(IO_3)_6$ -трикл. ( $A = Na, K, Ag, Tl; M = In, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}$ );  $A_3M(IO_3)_6$ -ромб. ( $A = K, Rb; M = In, Sc$ ). На основе полученных данных была предложена новая кристаллохимическая

классификация иодатов, основанная на типе  $[M(\text{IO}_3)]$ -блока, что позволило установить родство с близкими по строению фосфатами, германатами и силикатами. Широкое применение принципов OD (“order-disorder”) теории для анализа кристаллических структур позволило установить тополого-симметричную связь различных структурных фрагментов на симметрию всей структуры, характер полиптипии и свойства кристаллов.

Диссертационная работа Реутовой О.В. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, а также списка цитируемой литературы из 202 наименований. Ее содержание изложено на 127 страницах включая 53 рисунка и 34 таблицы.

Во **Введении** диссертант обосновывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, рассматривает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных конференциях, приводит количество опубликованных по теме диссертации научных публикаций, указывает личный вклад в исследованиях, а также формулирует основные защищаемые положения, которые раскрываются и обосновываются в последующих главах.

**Глава 1** представляет собой достаточно краткий литературный обзор общих сведений о строении силикатов, смешанных германат-силикатных соединений, а также природных и синтетических иодатов. К сожалению, сведения о кристаллохимии данных соединений представлены лишь в самом общем виде и создается впечатление, что в данном виде литературный обзор лучше было бы и вовсе не приводить, так как никакого глубокого анализа опубликованных литературных данных (особенно, что касается кристаллохимии силикатов и германат-силикатов) диссертантом не приводится. Нельзя сказать, что данное замечание является критическим, но хочется указать на то, что пренебрегать анализом результатов, полученных предшественниками, нельзя.

**Глава 2** является экспериментальной частью, в которой диссертантом описан метод синтеза изученных соединений, а также приводится информация о методах их исследования, включающие в себя рентгеноспектральный анализ образцов, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрический анализ, а также рентгеноструктурный анализ с использованием порошкового и монокристалльного дифрактометров. Приводятся методы изучения физических свойств (нелинейно-оптической активности) полученных образцов. Кроме того, данная глава дополняется общими сведениями о OD (“order-disorder”) теории, которая широко использовалась диссертантом для кристаллохимического анализа кристаллических структур.

Выбор методов исследований представляется адекватным тем целям и задачам, которые ставил перед собой диссертант. В качестве дополнения можно отметить, что в

силу особенностей использования формализма OD-теории стоило бы привести более конкретны сведения о так называемой «расширенной OD-теории», которая связана с достаточно «неклассическим» подходом для установления группоиды симметрии для выделенных OD-семейств. Поскольку диссертант оперирует понятиями OD-структур с  $M = 1$  числом OD-слоев, для которых однозначно было установлено 400 группоидов симметрии для 3 категорий OD-структур, то необходимы соответствующие пояснения, почему они не использовались в данной работе.

В **Главе 3** приводя данные по поиску и уточнению кристаллических структур новых щелочных германат-силикатов индия. Несмотря на общий высокий и детальный уровень полученных структурных данных имеются следующие вопросы и комментарии:

- Химический состав изученных соединений был установлен лишь на качественном, но не на количественном уровне. Как в таком случае проходил процесс распределения примесей катионов  $\text{Ge}^{4+}$  по тетраэдрическим позициям, а также верификация полученных данных?
- В качестве причин гофрировки слоя в структуре  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  было указано, что она, вероятно, связана с примесью  $\text{Ge}^{4+}$  в тетраэдрических позициях. В данной ситуации роль катионов  $\text{Cs}^+$ , а также «разрыхляющая» роль молекул воды кажутся более убедительными причинами подобного изгиба слоев.
- Диссертант достаточно вольно оперирует понятиями модулярной кристаллохимии и смело выделяет в обоих изученных германат-силикатах единый блок состава  $\{M(\text{TO}_4)_6\}$  ( $M$  – октаэдрический катион;  $T$  - тетраэдрический). К сожалению, убедительных аргументов в пользу выделения единых блоков в столь отдаленно родственных структурах в диссертации не приводится.

Наиболее крупная **Глава 4** содержит результаты комплексных исследований кристаллических структур и физических свойств новых иодатов, а также их сравнительный кристаллохимический анализ с привлечением OD-теории и концепции модулярной кристаллографии. К данной главе имеются следующие вопросы и замечания:

- В разделе 4.2 приводятся OD-анализ родственных иодатов серебра и висмута, но, при этом, остается непонятным, откуда вообще взялись данные соединения, какие у них параметры элементарных ячеек и пространственные группы симметрии. При OD-анализе структур двух иодатов надо было также подробно проиллюстрировать соответствующие OD-слои и их симметрию, так как в таком виде вообще остается непонятным, зачем сравнивать между собой  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)$  и  $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)$ . Если их структуры представляют MDO-политипы, то сколько всего MDO-политипов возможно в данных семействах и какую симметрию они будут иметь?

– Аналогично в разделе 4.3 приведен комплексный OD-анализ моноклинного соединения  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$ , основу структуры которого составляют слои неполярные слои типа  $\text{Ba}(\text{OH})$  и полярные слои из  $(\text{IO}_3)$ -групп. Поскольку в структуре слои объединяются в триплеты и укладываются в последовательности  $\{(\text{IO}_3)\}\{\text{Ba}(\text{OH})\}\{(\text{IO}_3)\}\{(\text{IO}_3)\}\{\text{Ba}(\text{OH})\}\{(\text{IO}_3)\}$ , то существенным недостатком предложенного на стр. 54 группоида симметрии является неучет операций симметрии между внешними  $\{(\text{IO}_3)\}$ -слоями соседних триплетов. Это указывает на то, что данную структуру следует рассматривать как состоящую из  $M = 3$  числа OD-слоев и описывать по аналогии с кетнеритом  $\text{CaBiOF}(\text{CO}_3)$  (Hybler & Durovic, 2009).

– В табл. 16 (раздел 4.4) приведены остаточные пики электронной плотности для моноклинной модификации  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ . При этом, значение  $\Delta\rho_{\text{мин}} = -14.4 \text{ e}/\text{\AA}$  свидетельствует о существенных проблемах в стратегии уточнения и не может объяснять лишь двойниковой природой исследуемого кристалла. Была ли предпринята попытка уточнения структуры по порошковым данным для независимого подтверждения структурной модели, полученной по монокристалльным данным?

– На рис. 30 (раздел 4.6), а также из текста, остается неясной симметричная природа полиптипии в двух моноклинных модификациях соединения состава  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ . Если они являются OD-структурами, то к каким MDO (или не MDO) политипам относится каждая модификация?

– На стр. 81 (раздел 4.7) приводится группойд симметрии для OD-семейства с общей формулой  $A_3M(\text{IO}_3)_6$ , но не указывается, какое общее число MDO-политипов возможно и какой симметрией они будут обладать.

– Рис. 40 (раздел 4.8) построен крайне неудачно и не позволяет судить о симметричных различиях, приведенных на нем политипов.

В **Выводах** крайне подробно для кандидатской диссертации сформулированы основные результаты диссертационной работы.

**Автореферат** в полной мере отражает содержание текста диссертации.

В качестве общих замечаний к работе хотелось бы отметить также следующие:

– После ознакомления с текстом диссертации остается непонятным логика объединения в единую работу иодатов и германат-силикатов. В чем состояла принципиальная идея сопоставления кристаллических структур достаточно далеких по своей кристаллохимии классов веществ? Гораздо более логичной была бы диссертация,

посвященная только структурам иодатов, их модулярному строению и особенностям политипии.

– Диссертационная работа написана слишком лаконично и скупо, а многие важные детали, такие как методика синтеза веществ, данные о продуктах синтеза, выходе чистых веществ, определении не только качественного, но и количественного химического состава, отсутствует. Конечно, все эти данные в полной мере присутствуют в соответствующих публикациях, но обращаться каждый раз к оригинальным статьям по мере ознакомления с текстом работы было крайне неудобно.

– Диссертант слишком вольно обращается с кристаллохимической терминологией и в результате от главы к главе используемые в работе термины приобретают разный смысл.

– Формализм ОД-теории является мощным инструментом кристаллохимического анализа кристаллических структур. Тем не менее, он требует соответствующей аккуратности, как при использовании в работе, так и при описании полученных результатов. В этой связи важно не только использовать подход «расширенной ОД-теории», но также и приводить соответствующие аналогии для тех, кто пользуется ОД-теорией в классическом понимании.

Тем не менее, сделанные комментарии, а также высказанные замечания и вопросы, не влияют на значимость полученных диссертантом результатов и общую положительную оценку диссертационной работы в целом. Все полученные экспериментальные и теоретические данные, приведенные в диссертации, являются новыми, а выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнений. Диссертационная работа Реутовой О.В. расширяет представления о кристаллохимии неорганических иодатов и дает нам новый анализ особенностей и закономерностей их строения. Кроме того, работа в полной мере носит и прикладной характер, поскольку неорганические иодаты проявляют нелинейно-оптические свойства, что делает их перспективными материалами.

По результатам диссертационной работы Реутовой О.В. опубликовано 10 статей в отечественных и международных журналах, а также сделаны доклады на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», XVII Курчатовской молодежной научной школе, Международной научной конференции «Геология в пространстве и времени», Всероссийской научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» и XI Национальной кристаллохимической конференции.

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, нет никаких сомнений, что автор диссертации 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:**

доктор химических наук,  
заведующий лабораторией арктической  
минералогии и материаловедения  
Центра наноматериаловедения  
Федерального исследовательского центра «Коль  
Аксенов Сергей Михайлович



**Контактные данные:**

Телефон: 8-815-557-53-50

e-mail: [aks.crys@gmail.com](mailto:aks.crys@gmail.com); [s.aksenov@ksc.ru](mailto:s.aksenov@ksc.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.4. – «Физическая химия» (хим. науки)

**Адрес места работы:**

184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14

Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН»,

Центр наноматериаловедения, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения

