

## Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Аксенова Сергея Михайловича «Модулярность и топология минералов и неорганических соединений со смешанными анионами», представленную в виде научного доклада на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Природа создала множество кристаллических материалов, которые привлекали внимание любознательного человечества ещё с доисторических времён. В дальнейшем, после появления структурного анализа, стало очевидно, что огромное множество наблюдаемых атомных структур требует для их понимания новых теоретических методов, и разнообразные подходы, основанные на химических и физических методах изучения, развивались весьма активно на всём протяжении двадцатого столетия. В настоящее время, когда в ходе научных исследований и промышленных разработок создаются и расшифровываются миллионы новых структур, открытие и усовершенствование новых подходов к описанию и пониманию атомного строения современных материалов является крайне своевременной задачей. Поэтому рассматриваемая диссертационная работа С.М. Аксенова, в которой предложен комплексный кристаллохимический анализ для описания структур природных и синтетических неорганических соединений, основанный на совместном применении топологических, симметричных и модулярных подходов, является очень актуальной. Этот новый подход уже нашёл последователей в научном сообществе не только из-за его очевидной новизны, но и ввиду его эффективности и универсальности.

Практическая значимость диссертационной работы С.М. Аксенова связана с тем, что подобные исследования являются необходимым звеном в цепочке структура–свойства–предсказание и синтез новых структур–практические применения. На протяжении всей работы автор постоянно отмечает, в том числе со ссылками на других исследователей, возможные направления практического использования исследуемых материалов, что делает его труд полезным источником для дальнейшего чтения.

Достоверность полученных в диссертационной работе научных результатов обеспечена тем, что С.М. Аксенов является признанным экспертом как в экспериментальных, так и теоретических исследованиях. В работе использовалось самое современное оборудование для структурного анализа кристаллов и только самые надёжные структурные данные других

авторов. Теоретические исследования автора базируются на проверенных математических методах и современных физических теориях.

Рассматриваемая диссертационная работа представлена в виде научного доклада, и такая форма представления вполне обоснована тем, что С.М. Аксенов является соавтором трёх обзоров в высокорейтинговых журналах, где достаточно полно изложены как основные подходы, так и значительная часть полученных результатов. В тексте диссертационной работы, которая состоит из введения, двух больших разделов с подробным изложением важнейших из полученных автором результатов и заключения с выводами, ясно обозначен вклад самого диссертанта.

Во введении автор представляет краткий обзор работ в данной области, обосновывает выбор темы исследования и её актуальность, обозначает основные цели работы, поставленные задачи, перечисляет использованные экспериментальные и теоретические методы исследования и свой личный вклад, формулирует основные положения, выносимые на защиту.

В первом разделе диссертационной работы подробно исследуются модулярность и политипия кристаллических структур со смешанными анионами на примере большого числа минералов и синтетических соединений, в том числе структур, расшифрованных в работах автора. Выявлены основные принципы образования структур, приводящие к их модулярности. Предложена новая схема классификации некоторых минералов, в основе которой лежат кристаллохимические принципы. В этом разделе очень перспективной мне представляется часть, посвящённая соединениям, содержащим  $5f$ -элементы, которые могут обладать интересными физическими свойствами, например, необычным магнетизмом, и их исследование находится сейчас в самой начальной стадии. Выполненная в диссертации кристаллохимическая часть работы открывает возможности для новых физических исследований этих соединений.

Второй раздел посвящён детальному исследованию топологических особенностей цеолитов и цеолитоподобных материалов со смешанными анионами. Основное внимание уделено сходству и различию в топологических и кристаллохимических свойствах классических цеолитов с тетраэдрическими каркасами и разнообразными структурами с гетерополиэдрическими каркасами, что потребовало существенного развития теории. Такие материалы обладают широким спектром интересных физических и химических свойств, интересных для их практического применения, и разработанная в диссертационной работе их топологическая классификация будет способствовать более широкому практическому использованию.

В заключительной части диссертационной работы перечислены основные выводы, сделанные автором на основе его исследований, приводится список цитируемой литературы и список публикаций автора по теме диссертации.

По диссертационной работе у меня возникли следующие замечания, комментарии и вопросы:

1. Результаты диссертация строятся на математических аппаратах, разработанных для модулярных и OD-структур. Было бы полезно привести какие-то общие сведения об основах данных теорий. Кроме того, имело смысл привести определения для некоторых понятий, например, что такое OD-группоид или какие критерии применяются для выделения OD-слоев.
2. В разделе по топологии также не хватает ряда определений некоторых понятий, например, чем отличаются «тайл», «тайлинг» и «сетка». Данные определения, которые могли быть в виде сносок, помогли бы лучше воспринимать излагаемый материал при ограниченном объеме диссертации.
3. Для лучшего понимания вклада диссертанта в анализ кристаллических структур цеолитов со «смешанными каркасами» (или «антицеолитов»), в частности, в изучение связи топологии их атомных сеток с таковой в классических цеолитах, следовало бы более тщательно определить или разграничить эти понятия. Для цеолитов с тетраэдрическими каркасами такое определение дано Международной цеолитной ассоциацией (IZA), и оно трактуется однозначно. Тем не менее, для большого числа цеолитоподобных материалов, чьи каркасы образованы не только тетраэдрами, но и другими полиэдрами, такое определение отсутствует. Возникает естественный вопрос, какие структуры или структурные типы мы можем считать родственными классическим цеолитам?
4. Анализ минералов надгруппы колумбита выполнен с использованием теории групп и соотношения группа-подгруппа для случая упорядоченных структур. В диссертационной работе приводится соответствующее дерево Барнигхаузена, но при этом оно никак не поясняется в тексте.
5. Диссертация в настоящем виде представляет собой довольно маленькую выжимку из очень большого материала. Надеюсь, что автору хватит сил и времени написать более полный труд, например,

монографию по этой интересной теме, обобщив, таким образом, огромный накопленный материал.

Следует отметить, что высказанные выше замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней.** Диссертация С.М. Аксенова является законченным фундаментальным научным трудом, а публикации автора в полной мере отражают основное содержание диссертации. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации надёжно обоснованы как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, а также при проведении лекционных и семинарских занятиях в ВУЗах по курсам «кристаллография», «кристаллохимия» и «кристаллофизика».


Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 10 «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства».

По материалам диссертации опубликовано 65 статей, в том числе 3 обзора и 35 статей в высокорейтинговых журналах первого и второго квартала. Результаты работы неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях, в том числе были представлены в виде устных и приглашённых докладов.

Диссертационная работа Аксенова С.М. «Модулярность и топология минералов и неорганических соединений со смешанными анионами» по

объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ныне действующей редакции). Основным научным достижением Аксенова С.М. является применение комплексного кристаллохимического анализа для описания структур природных и синтетических неорганических соединений. В частности, им было убедительно продемонстрировано, что современные методы топологического анализа кристаллических структур гармонично дополняют "классические" методы кристаллохимии - симметричные и модулярные. Комбинация этих подходов открывает новые возможности к поиску фундаментальных взаимоотношений между структурными типами большого числа соединений. Считаю, что Аксенов Сергей Михайлович заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент – главный научный сотрудник отдела теоретических исследований Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Дмитриенко Владимир Евгеньевич  26.04.2023 г.

Согласен на обработку персональных данных.

119333, Москва, Ленинский проспект 59, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. +7(499)135-62-40, dmitrien@crys.ras.ru

Подпись В.Е. Дмитриенко удостоверяю.

Учёный секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

к.ф.-м.н.



Архарова Н.А.