

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кабановой Натальи Александровны  
«Кристаллохимические методы анализа свободного пространства в структуре кристалла и их  
применение для исследования некоторых классов твердых электролитов и цеолитов»  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Н.А. Кабановой представляет собой оригинальное кристаллохимическое исследование, отличительная особенность которого – сочетание нетривиальной, практически важной задачи и актуального для современной кристаллохимии подхода, основанного на анализе больших массивов кристаллоструктурных данных, хранящихся в специализированной базе данных.

Нетривиальным для кристаллохимии является анализ межатомного («пустого») пространства в кристалле, поскольку традиционно упор делался в первую очередь на исследование химических связей и, в более широком смысле, межатомных взаимодействий. Однако развитие химии твердого тела и супрамолекулярной химии, потребности в создании новых мезопористых материалов, молекулярных сит и контейнеров, а также ионных проводников, обратило внимание исследователей на другой аспект кристаллической структуры – имеющиеся в ней полости, наличие которых обуславливает способность соединения к включению гостевых молекул и создает предпосылки для миграции катионов.

Использование информации, хранящейся в кристаллоструктурных базах данных, таких как Кембриджский банк структурных данных (Cambridge Structural Database, CSD) и Банк данных неорганических структур (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD), в подавляющем большинстве случаев сводится к простому библиографическому поиску синтетических работ, в которых опубликована та или иная структура. В некоторых случаях анализируются геометрические характеристики молекул в рядах родственных соединений, т.е. решаются узкие стереохимические задачи. Гораздо реже в литературе встречается анализ информации, которую можно почерпнуть из кристаллической упаковки, например, длины невалентных контактов или мотивы упаковок. Иными словами, кристаллографические базы данных, будучи созданы, прежде всего, для систематизации информации о структурах сотен тысяч соединений, крайне редко используются для решения собственно кристаллохимических задач.

Главная причина, на мой взгляд, заключается в отсутствии соответствующего матобеспечения. В этой области наблюдается определенный прогресс. Так, летом 2015 года, исследователи в Кембриджском центре кристаллографических данных (Cambridge Crystallographic Data Centre, UK) был разработан инструмент (Solid Form в составе комплекса программ Mercury), позволяющий предсказать наиболее вероятное расположение донорных и акцепторных группировок в пространстве вокруг любой молекулы, содержащей органические группировки на основе анализа данных Кембриджского Банка. В тоже время база данных ICSD, по-прежнему представляет собой картотеку и не содержит программных средств, пригодных для анализа массивов структур.

В этом контексте диссертация Н.А. Кабановой обращает на себя внимание именно потому, что в ней проанализирован большой массив кристаллических структур, «мертвым грузом» лежащих в базах данных. Пробел в матобеспечении с успехом заполняет комплекс программ TOPOS, разработанный проф. В.А. Блатовым (научным руководителем диссертанта) с сотрудниками в Самарском госуниверситете. TOPOS изначально ориентирован на анализ больших выборок с использованием того или иного общего для любых кристаллических

структур метода и уже использовался в этом качестве, в том числе и в ряде диссертационных работ.

Таким образом, использование комплекса TOPOS позволило Н.А. Кабановой провести систематический анализ межатомного пространства в кристаллических структурах, хранящихся в ICSD, в Атласе структурных типов цеолитов, опубликованном Международной цеолитной ассоциацией IZA (Zeolite framework database), а также в базе данных гипотетических цеолитных каркасов ([www.hypotheticalzeolites.net](http://www.hypotheticalzeolites.net)). Целью анализа стал поиск соединений, потенциально обладающих суперионной проводимостью, построение систематики цеолитных структур на основе нетрадиционного кристаллохимического инструмента – т.н. тайлинга (англ. tiling, «покрытие плитками»), а также поиск каркасов, являющихся перспективными для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов.

В работе используются два кристаллохимических метода, реализованных в комплексе программ TOPOS. Первый, названный автором геометрическим, основан на разбиении пространства кристалла полиэдрами Вороного-Дирихле (ПВД). Второй, названный топологическим, основан на построении тайлингов. Хотя оба метода были принципиально разработаны до начала диссертационного исследования, несомненная заслуга диссертанта заключается в их развитии применительно к объектам своего оригинального исследования и убедительной демонстрации их возможностей для решения конкретных практически важных задач.

Диссертация достаточно традиционно состоит из литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы и приложения. Необычным является разве что наличие заключения, следующего после, а не перед выводами. Литературный обзор (глава 1), по моему мнению, полностью отражает состояние дел в области кристаллохимических подходов к анализу межатомного пространства и анализа структур цеолитов с позиций топологии кремний-кислородного каркаса.

В экспериментальной части (глава 2) на конкретных примерах описаны геометрический и топологический методы кристаллохимического анализа. Анализируются преимущества и недостатки обоих методов применительно к задаче поиска путей миграции катионов в сложных оксидах лития. Оба метода имеют свои сильные и слабые стороны. Прежде всего, как отмечает сам автор, геометрический метод весьма ограниченно применим к разупорядоченным структурам. При обсуждении критериев первичного отбора структур литий-содержащих оксидов на с.38 диссертации прямо сказано, что *«соединения, содержащие статистически разупорядоченные атомы кислорода, не исследовались»*. По-видимому, то же самое можно сказать и о топологическом подходе, основанном на тайлингах, хотя диссертант прямо об этом не пишет.

Кроме того, оба метода содержат эмпирические параметры, требующие «подгонки». Так, результаты геометрического метода зависят от выбора «критериев отбора значимых пустот и каналов» (с. 65 диссертации), таких как величина  $\gamma$  («сжимаемость» мигрирующего катиона). Диссертант, впрочем, не считает это недостатком, усматривая в этом залог универсальности метода: *«Разработанный алгоритм ... допускает варьирование критериев отбора значимых пустот и каналов, что позволяет проводить анализ различных классов неорганических соединений с любой проводящей компонентой»* (с. 67 диссертации). Результаты топологического метода в ионных соединениях с островной структурой зависят от того, какие именно невалентные контакты анион-анион учитывались в качестве ребер сетки (с.52 диссертации, раздел 2.3.1). В ряде случаев его применение оказалось попросту невозможным (с.54, 71 диссертации). Очевидно, это связано с тем, что метод изначально был разработан для

ковалентно-каркасных соединений. По моему мнению, применение метода тайлингов к ионным проводникам проходит в большой степени в ручном режиме и не всегда возможно (с. 52-54 диссертации).

Следует, однако, отметить, что подобная «полу-эмпиричность» (зависимость от разнообразных параметров, прямо не следующих из теории или эксперимента), как и не-универсальность, в целом характерны для большинства физико-химических методов и не могут рассматриваться как существенный недостаток.

Глава 3 посвящена анализу полученных результатов. В разделе 3.1.1 (с.61 диссертации) автор сравнивает полученные ей результаты для литий-содержащих оксидов с данными, приведенными в книге А. К. Иванов-шица, и И. В. Мурина «Ионика твердого тела», а также в ряде оригинальных работ. Рассчитанные Н.А. Кабановой миграционные карты в 90% случаев совпадают с литературными данными – это безусловно значимый для прикладной науки результат.

Особенно яркий результат работы – данные о найденных Н.А. Кабановой тринадцати потенциальных твердых электролитах (Таблица 3 диссертации), которые, на мой взгляд, безусловно, должны стать основой для синтеза новых суперионных материалов.

В ходе систематического анализа структур цеолитов (раздел 3.2.2) Н.А. Кабановой создан и опубликован атлас тайлингов в базе данных по цеолитным каркасам Международной цеолитной ассоциации IZA, содержащий данные о пустотах и каналах для всех известных к настоящему времени 225 цеолитных каркасов. Однако диссертант этим не ограничилась, и провела анализ полученных данных. Опираясь на понятие натурального тайла, она предлагает новый термин – *натуральный строительный блок* (NBU). Использование NBU вместо традиционно используемого полиэдрического строительного блока (PBU) имеет ряд неоспоримых преимуществ, убедительно продемонстрированных в диссертационной работе. Именно использование аппарата NBU позволило Н.А. Кабановой провести отбор гипотетических цеолитных каркасов из числа представленных в базе данных [www.hypotheticalzeolites.net](http://www.hypotheticalzeolites.net), перспективных для синтеза новых цеолитов (раздел 3.2.3). Один из таких каркасов был синтезирован уже после того, как соответствующая часть диссертационного исследования была опубликована.

К сожалению, работа не лишена недостатков. У меня имеются следующие замечания:

1. Имеются неточности в формулировке основных задач работы. В третьем пункте соответствующего раздела (с.6 диссертации, с.4 автореферата) утверждается, что создаваемая в результате работы база данных будет содержать *«все структурно изученные соединения, обладающие доступной для катионов лития бесконечной системой каналов миграции»* (выделено мною – А.В.В.). В то же время в работе проводился анализ только *«тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединений»*. Более того, полностью игнорировались соединения, содержащие статистически разупорядоченные атомы кислорода (с.38 диссертации, с.10 автореферата).
2. На с.22 диссертации (с.7 автореферата) утверждается: *«Кроме того, при использовании программы Zeo++, мигрирующая молекула представлена как жесткая сфера и не учитывается гибкость и несферичность некоторых адсорбируемых молекул»*. Таким образом, неявно предполагается, что другие методы, например, метод, предлагаемый диссертантом, может учитывать гибкость молекул. Однако проблема учета конформационной подвижности в данной работе не решалась.

3. На с.24 диссертации автор пишет: «В подходе Р. Бэйдера атомный домен определяется при помощи функции распределения электронной плотности  $\rho(x,y,z)$ , являющейся одной из фундаментальных характеристик, экспериментально измеряемых при определении структуры кристаллов». Необходимо четко различать величины, непосредственно измеряемые в эксперименте и величины, рассчитываемые на основе тех или иных моделей, базирующихся на экспериментальных данных. Электронная плотность относится ко второй категории, и для нее не существует способов непосредственного экспериментального измерения.
4. Ряд вопросов возникает к предложенной автором схеме дизайна нового цеолитного каркаса (раздел 3.2.3). Для формирования большой по объему полости (около  $840 \text{ \AA}^3$ ) диссертант предлагает использовать соединения, содержащие крупные молекулы-темплаты (табл.6 диссертации, табл.2 автореферата). Прежде всего, будут ли эти соединения растворимы и устойчивы в условиях синтеза цеолитов? Далее, темплатный эффект обычно требует наличия специфических взаимодействий гость-хозяин. Эти вопросы в диссертации не обсуждаются. Кроме того, в случае успеха синтеза нового цеолита большая в нем будет заполнена молекулой-темплатом. Ожидается ли в этой структуре наличие каналов с сечением, достаточным для последующего удаления этих молекул? В противном случае они навсегда останутся в структуре цеолита, нивелируя его главное практически полезное свойство – наличие больших по объему незанятых полостей.
5. В работе встречается целый ряд неудачных формулировок. Например, в качестве одной из причин, препятствующих получению миграционной карты катионов, диссертант указывает: «проводимость соединений достаточно низкая, и для получения миграционной карты необходимо корректировать параметры расчетов» (с.61 диссертации). Первую половину фразы можно понять так: низкая проводимость помешала диссертанту рассчитать миграционную карту. По-видимому, автор имеет в виду что-то другое, т.к. расчет миграционной карты из кристаллоструктурных параметров по смыслу не должен зависеть от экспериментальной величины ионной проводимости. Вторая половина фразы, о необходимости корректировки параметров расчетов, также неясна: что же помешало провести такую коррекцию?
6. Часть 3.2.2 диссертации, посвященная топологическому подходу к описанию структур цеолитов, написана очень специфическим языком и трудна для понимания. Например, аббревиатура RBU первый раз встречается на с.78 диссертации в подписи к рисунку 48, а ее расшифровка – на с.79. Далее, в начале с.78 упоминается «единица *bog*» («два *t-kah* при объединении с *t-lov* через шестичленное кольцо дают единицу *bog* [22]:  $bog = 2t-kah + t-lov$ »), но о какой единице идет речь, можно узнать, только прочитав оригинальную работу Смита.
7. В научной литературе, к каковой относится и диссертация, принято цитировать не учебники, а оригинальные работы. Однако на стр. 10 и 12 диссертации цитируется известный учебник А. Веста «Химия твердого тела», а на с. 24 диссертации – учебное пособие для студентов СамГУ.
8. Имеются терминологические неточности. В русскоязычной литературе отсутствует термин «орторомбическая решетка» (с.49 диссертации), принят термин «ромбическая решетка». При употреблении термина «размер» применимо к полости или каналу с указанием конкретной величины остается неясным, имеется в виду радиус или диаметр. На с.22 диссертации разбиение Вороного-Дирихле названо разбиением Вороного.

Несмотря на указанные недостатки, работа выполнена на высоком уровне и ее научная новизна, достоверность и практическая ценность не вызывают сомнений. Результаты прошли апробацию в ведущих иностранных (4 статьи) и отечественных (3 статьи) реферируемых журналах и докладывались на ряде конференций. Выводы из диссертационной работы являются обоснованными и имеют несомненную научную ценность. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: «2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», «3. Химическая связь и строение неорганических соединений», «5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений».

Результаты могут найти применение в научных центрах, занимающихся ионикой твердого тела, химией соединений включения и цеолитов: химический факультет Московского государственного университета, Ростовский госуниверситет, Институт общей и неорганической химии РАН (Москва), Институт Проблем Химической Физики (Черноголовка), Институт химии силикатов РАН (Санкт-Петербург), Институт физики металлов УрОРАН, Институт высокотемпературной электрохимии УрОРАН (Екатеринбург), Институт неорганической химии СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск). Они также могут быть использованы в рамках курсов «Кристаллохимия» и «Химия твердого тела» высших учебных заведений.

Таким образом, диссертационная работа «Кристаллохимические методы анализа свободного пространства в структуре кристалла и их применение для исследования некоторых классов твердых электролитов и цеолитов» удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Кабанова Наталья Александровна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,  
старший научный сотрудник лаборатории кристаллохимии  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Пр-т Академика Лаврентьева, д.3  
Новосибирск, 630090  
тел. (383)330-94-66  
vir@niic.nsc.ru  
доктор химических наук

Вировец Александр Викторович



Подпись Вировец А.В.  
аверяю \_\_\_\_\_  
ученый секретарь ИИХ СО РАН  
"24" 09 2015 г.