

УТВЕРЖДАЮ

Вице-президент по науке и академическому сотрудничеству автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Д.ф.-м.н. Кабатянский Г.А.

27 апреля 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу (в виде научного доклада)

АКСЕНОВА СЕРГЕЯ МИХАЙЛОВИЧА

«Модулярность и топология минералов и неорганических соединений со смешанными анионами», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования

Современная кристаллография и кристаллохимия базируется на широком применении компьютерных расчетов при анализе кристаллических структур соединений, что позволяет более глубоко пониматься фундаментальные закономерности их строения. Бурное развитие квантово-химических расчетов позволяет моделировать кристаллические структуры новых соединений в широком интервале температур и давлений, а также предсказывать их физические свойства. Данные расчеты служат базисом для направленного кристаллохимического дизайна новых материалов. При этом, для минимизации времени вычислений удобно применять методы модулярной кристаллографии и кристаллохимии, которые призваны искать в кристаллических структурах стабильные единицы (блоки), повторяющиеся в большом числе соединений. Логичное дополнение данного

модулярного подхода топологическими вычислениями и анализом катионных и анионных мотивов позволяет решать практически весь спектр задач по глубокому фундаментальному анализу кристаллических структур.

Такой подход в настоящее время массово используется при дизайне соединений с метал-органическими каркасами, где стабильные структурные единицы объединяются с помощью различного типа органических линкеров. При этом, поиск новых неорганических цеолитов и цеолитоподобных материалов также нуждается в применении подобного комплексного кристаллохимического подхода, поскольку, как показали основополагающие работы Майкла О'Кифа (Michael O'Keeffe) и Жерара Фере (Gérard Férey), такие соединения характеризуются преимущественно модулярным строением.

В этой связи актуальность диссертации Аксенова С.М. не вызывает сомнений, поскольку она базируется на всех вышеперечисленных методах современной кристаллохимии, которые были применены для анализа строения большого числа природных и синтетических соединений для установления фундаментальных закономерностей их строения.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Помимо рентгеноструктурного исследования большого числа новых природных и синтетических соединений научной новизной диссертационной работы Аксенова С.М. безусловно можно считать применение комплекса кристаллохимических методов для глубокого анализа их кристаллических структур, что позволило получить новые интересные данные об особенностях их строения. Развитие теоретических основ современного материаловедения, а также поиска и направленного дизайна соединений с перспективными свойствами определяет широкое применение современных методов к анализу кристаллических структур. В этой связи теоретическая значимость работы связана с более глубоким пониманием принципов строения природных и синтетических неорганических соединений, что позволяет выявлять основные кристаллохимические закономерности. Полученные результаты позволяют предсказывать новые гипотетические структурные типы соединений, а также анализировать их потенциальные физические и химические свойства.

Полученные в диссертации результаты представляют интерес в области неорганической и физической химии, а также имеют ценность для фундаментальной и прикладной кристаллохимии и структурной химии. Результаты могут быть использованы в Сколтехе, МГУ им. М.В.Ломоносова, СПбГУ, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Институте геологии и геохимии им. А.Н.Заварицкого УрО РАН, Институте геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН и др. учреждениях.

Структура и содержание работы

Диссертация в виде научного доклада изложена на 59 страницах и содержит 23 рисунка. Работа состоит из введения, двух крупных глав («Модулярность и политипия соединений со смешанными анионами» и «топологические особенности соединений со смешанными анионами»), заключения, а также списка цитируемой литературы, который насчитывает 158 наименований.

В первой главе приводятся новые интересные данные, полученные Аксеновым С.М. в ходе модулярного анализа большого числа природных и синтетических неорганических соединений. Явлению политипии кристаллических структур убедительно проанализировано с использованием симметричного формализма, разработанного Проф. К.Дорнбергер-Шифф, который был успешно применен для предсказания новых кристаллических структур неупорядоченных политипов. Модулярность кристаллических структур показана на примере соединений шестивалентного урана, семейства гетерофиллосиликатов, структурного семейства канкринита и многих других. Сочетание двух подходов позволяет предсказывать как новые политипы, так и новые структурные типы.

Во второй главе Аксенов С.М. приводит данные топологического анализа кристаллических структур цеолитоподобных материалов и их родство с классическими цеолитами. Так, замена части тетраэдров на полиэдры с более крупным координационным числом приводит к существенному изменению их

атомных сеток, а различные способы объединения таких полиэдров могут проявляться в виде трех- и четырехсвязных анионных лигандов. Топологический анализ таких гетерополиэдрических замещений потребовал разработать новые принципы классификации атомных сеток, чтобы лучше устанавливать степень их родства. Кроме того, убедительно показано, что при подобных замещениях все равно сохраняется топологическая связь с классическими цеолитами, что выражается в наличии общих тайлов.

Достоверность основных положений и выводов

Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне. В диссертации представлен большой материал, полученный с использованием современных физико-химических методов исследования, в полной мере соответствующих поставленным задачам. Результаты работы опубликованы в 65 статьях в рецензируемых научных журналах (в том числе 38 в журналах первого и второго квартиля) и докладывались на научных конференциях различного уровня. Умение диссертантом обобщать большой объем кристаллохимических данных показано в трех крупных обзорах, опубликованных в журналах *Microporous and Mesoporous Materials* и *Mineralogical Magazine*.

Общая оценка работы

Сергей Аксенов – известный во всем мире и весьма продуктивно работающий молодой российский кристаллохимик. На защиту выносятся результаты 64 научных статей, рассматривающих сложнейшие объекты – включающие как природные минералы, так и родственные им синтетические соединения. Работа включает как определение кристаллических структур, так и их детальный анализ с точки зрения симметрии и модулярности (в этом работа является продолжением работ великого Н.В. Белова и развитием идей его школы) и топологии (используя новейшие подходы, развиваемые В.А. Блатовым). Такой подход позволяет как уточнить разграничение между минеральными видами и классификацию групп минералов, так и понять изменчивость (полиморфизм, морфотропию) их структур, а также соотношения структура-свойства (на примере ионного обмена) и структура – условия образования (эта тема, вероятно, имеет огромное будущее). Работы

Аксенова С.М. показывают как огромное трудолюбие, так и виртуозное знание кристаллохимии. **Редкий случай – к диссертационной работе нет ни одного принципиального замечания.**

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Аксенов Сергей Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовил:

Профессор Сколковского института науки и технологий, доктор физико-математических наук, профессор РАН
Оганов Артем Ромаевич



Настоящий отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории дизайна материалов Сколковского института науки и технологий (от 27 апреля 2023 г.).

Почтовый адрес:

121205, Россия, г. Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1.

Инновационный центр «Сколково»

телефон: +7(495) 280-14-81

e-mail: inbox@skoltech.ru; a.oganov@skoltech.ru

Артем Р. Оганов

руководитель отдела
кадрового администрирования
Гук О.С.

