

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Савченкова Антона Владимировича

«Новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения кристаллов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Савченкова А.В. посвящена синтезу и исследованию новых соединений актиноидов, а также развитию и применению методов кристаллохимического анализа структурных данных.

Научная актуальность непосредственно темы диссертации Савченкова А.В. обусловлена, главным образом, накоплением к настоящему времени чрезвычайно большого объёма структурных данных о самых разных химических соединениях. Это, разумеется, требует развития новых подходов систематизации и обобщения полученных сведений, а также является фактической основой для выявления взаимосвязей между составом веществ, их строением и свойствами.

В целом характер поставленных в диссертации цели и задач определил фундаментальную направленность представленной работы. Научная новизна рассматриваемого исследования, на мой взгляд, в первую очередь состоит в получении и установлении строения значительного числа новых химических соединений актиноидов. Совершенствование методов кристаллохимического анализа также является значимым, и достигнутый диссертантом рубеж в этой теме является передовым. В совокупности эти два результата дают основание утверждать, что диссертация Савченкова А.В. вносит существенный вклад в развитие научного направления «Неорганическая химия и кристаллохимия соединений актиноидов».

Учитывая стратегическое значение урана как делящегося материала ядерных реакторов и экологическую опасность, возникающую при

попадании урана и других актиноидов в биосферу, постановка задачи комплексного исследования выбранного класса соединений является актуальной и решение этой задачи имеет существенное практическое значение.

Диссертация Савченкова А.В. имеет классическую структуру, т.е. содержит обзор литературы по проблеме исследования, а также главы, в которых описаны используемые экспериментальные приёмы, изложены основные результаты автора и проведено их обобщение в виде выводов.

В обзоре литературы (глава 1) автор привел описание нескольких методов кристаллохимического анализа и описания. Вряд-ли данный обзор можно считать исчерпывающим, но он позволяет составить представление о некоторых слабых местах части существующих подходов, которые автор выбрал для дальнейшего совершенствования в своей диссертации. В целом обзор литературы оставляет положительное впечатление, т.к. позволяет составить представление о том, что было сделано до диссертанта в затрагиваемой области.

Вторая глава диссертации названа "Объекты и методы исследования". В ней дана ссылка на интернет-ресурс, где находятся публикации диссертанта по теме диссертации с описанием синтеза объектов исследования. Также приведено краткое описание инструментальных методов исследования полученных веществ. Сложно оценить целесообразность и правомочность такого подхода при написании диссертации, но это, на мой взгляд, существенно обедняет текст работы как целостного печатного труда. Имея статус «На правах рукописи», тем не менее докторские диссертации зачастую выступают в роли монографии, в которой сведены данные по соответствующей теме в актуальном на момент защиты состоянии. Поскольку работа защищается по специальности «Неорганическая химия», она бы существенно выиграла, если бы сведения об условиях синтеза, их обобщение, структурные данные о впервые

полученных веществах были представлены в тексте, пусть и в ущерб объёму. В целом полученные данные получены на современном научном оборудовании, опубликованы в ведущих научных журналах, прошли независимую экспертизу рецензентов статей, что в совокупности подтверждает их надёжность и достоверность.

Ядром диссертации, безусловно, является глава 3 - «Обсуждение результатов». Её можно условно разделить на две части. Первая (п.п. 3.1 – 3.4) посвящена кристаллохимическому анализу и обобщенному описанию структур полученных диссертантом соединений. Во второй части (п.п. 3.5 – 3.12) обсуждаются приёмы и результаты кристаллохимического анализа структур более широкого класса химических соединений. Сквозной нитью через эту главу проходит анализ характеристик полиэдров Вороного-Дирихле в структуре рассматриваемых соединений. Этот анализ выполнен с помощью метода, развиваемого в данном научном коллективе уже на протяжении многих лет и имеющего весьма высокую репутацию.

В п. 3.1 автор подробно рассматривает особенности строения синтезированных им веществ, уделяя наибольшее внимание причинам формирования комплексных частиц - фрагментов кристаллов. Систематика подобных сведений весьма полезна при поиске условий выращивания монокристаллов из водных растворов. Однако одно из утверждений автора мне представляется дискуссионным.

Так, на стр. 43 и далее на основании состава комплексов в кристалле автор делает утверждения о составе комплексов в маточном растворе и направлении смещения равновесия. Строго говоря, это может рассматриваться только как предположение. Во-первых, необходимо иметь экспериментальные данные (например, спектральные) о составе комплексов в растворе. Во-вторых, следует провести моделирование (например, термодинамическое) состава раствора, чтобы определить наиболее вероятное соотношение комплексов в растворе.

П. 3.2 посвящен изучению взаимосвязи структуры и нелинейно-оптических свойств полученных соединений. Это является важной и очень интересной задачей, поскольку, например, генерация второй фазовой гармоники широко используется в преобразователях частоты лазерного излучения. На сегодняшний день отработаны технологии выращивания монокристаллов значительного числа кристаллов – эффективных преобразователей. Тем не менее, микроструктурные причины этого явления остаются предметом экспериментальных и теоретических исследований, поскольку есть потребность управлять этим свойством. Автор диссертации предлагает свой оригинальный подход для объяснения и прогнозирования этого свойства. Этот подход представляет существенный интерес как по существу, так и ввиду наличия инструмента анализа в виде программного комплекса TOPOS.

В качестве неочевидных моментов обращает на себя внимание следующее. На стр. 54 есть утверждение «НЛО активность также достаточно закономерно понижается при увеличении числа атомов углерода». Что подразумевается под словом «закономерно»? Если это «16-6-4-2», то закономерность, вероятно, есть. Однако, что лежит в её основе?

По этому же пункту хотелось бы отметить, что вряд ли показанное на рис. 15 (стр. 57) расположение точек можно считать свидетельством зависимости между Q и D_U .

На мой взгляд, для полноты рассмотрения затронутой в данном разделе проблемы автору стоило сопоставлять представления в терминах развиваемой им СМСК с первичными данными. Имеются в виду координаты атомов в структуре, понижение симметрии, отражаемое реализацией «менее симметричной» пространственной группы.

Кроме этого, автор сосредоточился на анализе катионной подрешётки, хотя есть примеры структур, в которых катионы и большая часть анионов расположены в центросимметричных узлах, а отклонение есть только у

малой части анионов. При этом данного отклонения вполне достаточно, чтобы кристалл генерировал вторую гармонику и его структуру считали нецентросимметричной. Например, такое реализуется в структуре соединения CsNbMoO_6 .

Из других, наиболее интересных, по моему мнению, результатов диссертации хотелось бы отметить представленное в п.п. 3.7-3.9. В них автор развивает подход к анализу состояния атомов актиноидов в структуре простых и сложных веществ. Тема очень сложная, ввиду сравнительно небольшого количества имеющихся экспериментальных данных. Однако результаты диссертанта вполне можно считать новыми и оригинальными. При этом хотелось бы высказать сожаление, что он в своих поисках опирался в подавляющей части на данные рентгеноструктурного анализа и не привлекал данные других методов.

Так, например, на стр. 114 автор утверждает «... не исключено, что степень участия $5f$ -электронов в образовании связей может зависеть и от КЧ атомов An(VI) . К сожалению, проверка такой зависимости невозможна по нескольким причинам. Так, до сих пор не имеется ни одного охарактеризованного изоструктурного ряда соединений, содержащих атомы шестивалентных U , Np , Pu и Am с КЧ 7.». Вынужден не согласиться. Уже давно имеются данные Мёссбауэровской спектроскопии соединений нептуния, которые показывают взаимосвязь между участием f -электронов атома нептуния и его КЧ.

Разделы диссертации, посвященные анализу «нехимических» взаимодействий в структурах дополняют приёмы анализа, что создаёт понимание о целостности развиваемого автором подхода.

Выводы диссертации являются обоснованными. Они полностью отражают содержание полученных автором результатов.

Замечания по работе:

1. К сожалению, разделы диссертации не сопровождаются выводами, в диссертации отсутствует раздел «Заключение». Это существенно затрудняет формирование обобщенного представления о достижениях работы, и, в частности, о том, как другие исследователи могли бы использовать приёмы анализа, развиваемые в диссертации. Итоговый раздел «Выводы» не решает этой проблемы.
2. Диссертант в работе сосредоточился на изложении результатов, полученных развиваемым им методом. Поскольку существуют и другие методы кристаллохимического анализа, хотелось бы видеть в работе постоянное и объективное сопоставление данных разных методов, чтобы в полной мере оценить эффективность предлагаемого диссертантом.
3. По тексту диссертации встречаются явно дискуссионные утверждения, которые отмечены в тексте отзыва.

Приведенные замечания не ставят под сомнение надежность полученных результатов и правильность сделанных выводов.

Заключение

Диссертационная работа Савченкова Антона Владимировича «Новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения кристаллов», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия соответствует паспорту специальности в части пунктов «1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», «3. Химическая связь и строение неорганических соединений» и «5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» и представляет собой законченную научно-квалификационную

работу, которая по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует всем требованиям, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней» (утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №-842 в действующей редакции), а её автор, Савченков Антон Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор
главный научный сотрудник НИИ химии
ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Сулейманов Евгений Владимирович

Наименование организации: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,

Адрес: г. Нижний Новгород, 603022, пр. Гагарина, 23, корпус 5.

Факс: +7 (831) 462-30-85.

E-mail: unn@unn.ru.

Сайт: <http://www.unn.ru/>

07.06.2023 года

Подпись Сулейманова Е.В. заверяю

Ученый секретарь НИИ химии
ННГУ им. Н.И. Лобачевского



Федосеева Е.Н.