



УТВЕРЖДАЮ

ПРОФЕССОР ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Н.Г. СКВОРЦОВ

10 мая 2011 г.

Отзыв

**ведущей организации на диссертацию Пушкина Дениса Валериевича
"Применение полиэдров Вороного-Дирихле в кристаллохимическом анализе",
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 Неорганическая химия**

Диссертация Д.В. Пушкина посвящена актуальной проблеме систематизации и обработки данных по кристаллическим структурам химических соединений (как неорганических, так и органических) с использованием современных баз данных и современных оригинальных компьютерных программ, разработанных на кафедре неорганической химии Самарского государственного университета. Накопленный за почти столетие экспериментальной работы огромный массив данных по кристаллическим структурам химических соединений требует своего осмысления и обработки. Работа Д.В. Пушкина направлена на развитие кристаллохимического анализа структурных данных с использованием разбиений Вороного-Дирихле - геометрической конструкции, находящейся во взаимно однозначном соответствии с данными по координатам атомов, полученных в процессе рентгеноструктурного эксперимента. Сразу же отметим, что работа Д.В. Пушкина - не первая докторская диссертация, посвященная данной проблеме. В 1998 году диссертация с близкой тематикой и названием "Стереоатомная модель строения вещества в кристаллохимии неорганических и координационных соединений" была успешно защищена профессором вышеуказанной кафедры доктором химических наук В.А. Блатовым. Диссертация Д.В. Пушкина является по сути продолжением этой работы и ее развитием на более широкий класс соединений и проблем. Такая ситуация представляется вполне естественной и не вызывает возражений - количество определенных структур за 100 лет действительно грандиозно, и также

грандиозной представляется задача, поставленная себе самарской кристаллохимической школой - подвергнуть все эти данные анализу с точки зрения стереоатомной модели с применением полиэдров Дирихле-Вороного. По всей видимости, диссертация Д.В. Пушкина завершает "неорганический" этап этой работы и в определенной мере начинает (или продолжает) анализ структур органических соединений. Ввиду обилия последних можно предполагать, что это не последняя работа по геометрическому анализу структур разнообразных химических соединений с использованием разбиений Вороного-Дирихле.

Диссертация общим объемом 248 стр. машинописного текста состоит из введения, пяти глав, раздела "Выводы" и списка литературы из 301 наименования.

Во введении автором сформулированы актуальность работы, ее основные цель и задачи, обсуждены научная новизна и практическая ценность, даны сведения об апробации работы, имеющихся научных публикациях в журналах из списка ВАК (53 статьи), и обозначены ее объем и структура.

Первая глава содержит обзор литературы. В ней обсуждаются модели строения кристаллических веществ, в частности - модель Бейдера, основанная на изучении топологических свойств распределения электронной плотности (модель "Атомы в молекуле) и стереоатомная модель, основанная на использовании полиэдров Вороного-Дирихле. Кратко обсуждаются основные результаты, полученные в рамках последней модели - в частности, эффект неподеленных стереохимически активных электронных пар и его осмысление как в рамках стереоатомной модели, так и с точки зрения теории валентности связей. Рассматриваются также некоторые общие данные по структурам перовскитов.

Во **второй главе** (5 стр.) кратко описаны объекты и методы исследования.

Третья глава посвящена анализу химически однородных подрешеток в структурах химических соединений, в связи с чем обсуждаются правило 14 соседей, комбинаторно-топологические типы полиэдров Вороного-Дирихле и симметрия позиций атомов в структурах кристаллов.

Наиболее интересной представляется **четвертая глава**, которая непосредственно посвящена кристаллохимическому анализу отдельных классов неорганических и координационных соединений. Эту главу можно разделить на два отдела. В первом приводятся результаты теоретического исследования стереоэффекта неподеленной электронной пары, причем устанавливаются интересные корреляции между параметрами полиэдров Дирихле-Вороного и константами квадрупольной связи. Кроме того, в этой

части рассматривается применение полиэдров Вороного-Дирихле при анализе валентных и невалентных взаимодействий, использование стереоатомной модели для интерпретации структур ромбических перовскитов и фазовых переходов, а также разбираются характеристики межатомных взаимодействий. Во второй части 4 главы кратко обсуждаются результаты проведенных с участием автора экспериментальных исследований 12 новых комплексов уранила. Для кристаллохимического анализа этих результатов также используются полиэдры Дирихле-Вороного, в связи с чем эти данные не выглядят инородным телом в общей ткани диссертационной работы.

Пятая глава посвящена использованию стереоатомной модели для анализа межмолекулярных взаимодействий, для чего используются объединенные области Дирихле-Вороного для целых молекул. На этой основе анализируются пространственные структуры молекул и теплоты их адсорбции.

В разделе "Выводы" подводятся итоги работы и формулируются основные заключения.

Диссертация производит в целом положительное впечатление. Однако, нельзя не указать на некоторые серьезные и принципиальные для работ такого уровня недостатки.

Обзор литературы не отличается энциклопедичностью и тщательностью. В докторской диссертации, посвященной использованию полиэдров Дирихле-Вороного в кристаллохимическом анализе, читатель ожидает увидеть исчерпывающий и разносторонний обзор имеющихся данных по предлагаемому вопросу. Это необходимо, в первую очередь, для того, чтобы оттенить собственные достижения автора и указать на их связь и различие с результатами и подходами, полученными и разработанными ранее. К сожалению, приходится констатировать, что такой обзор в работе отсутствует. Из исторических упущений можно указать отсутствие ссылок на работы Маккея и Франка-Каспера (например: Mackay A.L. Stereological characteristics of atomic arrangements in crystals // *J. Microsc.* 1972. Vol. 95. P. 217-227). Из более свежих и актуальных работ совершенно необъяснимо отсутствие ссылок и обсуждения работ Н.У. Томаса и С.В. Кристенсена, по крайней мере три больших работы которых посвящены использованию полиэдров Дирихле-Вороного в кристаллохимическом анализе (Thomas N.W. An extension of the Voronoi analysis of crystal structures // *Acta Crystallogr.* 1996. Vol. B52. P. 939-953; Christensen S.W.; Thomas N.W. Structure characterization and predictability by Voronoi analysis // *Acta Crystallogr.* 1999. Vol. A55. P. 811-820; Christensen S.W. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons via the Voronoi tessellation approach: classification of atom

types using artificial neural networks // Acta Crystallogr. 2002. Vol. A58. P. 171-179). В этих работах развивается подход к анализу кристаллических структур, имеющий много параллелей к подходу, используемому диссертантом, что показывает просто беглый просмотр этих статей (например, обсуждение симметрии позиций, определение индексов граничных взаимодействий и т.п.). Вместе с тем, есть и такие конструкции, которые автором не затрагиваются - двумерные структурные диаграммы для сравнения различных структурных типов и использование теории искусственных нейронных сетей для классификации типов атомов. Кстати, в первой из этих работ содержатся сведения об использовании в разбиениях пространства структуры так называемых потенциальных или радикальных плоскостей, о которых в обзоре нет ни слова. Вместо этого при обсуждении проблемы деления расстояния между атомами диссертант ссылается на то, что влияние коэффициента деления было подробно проанализировано на примере 276 кислородных соединений шестивалентного урана. Но шестивалентный уран отличается высокой плотностью координации и вполне естественно, что выбор коэффициента деления для этих соединений не влияет на комбинаторно-топологические свойства областей Дирихле-Вороного. Весьма возможно, что ситуация сильно изменится при рассмотрении более "рыхлых" координаций - например, элементов с неподеленными электронными парами или щелочных металлов. Указанные выше упущения при анализе литературы - одни из тех, которые просто лежат на поверхности. Что будет, если копнуть глубже? Заметим, что речь идет о докторской диссертации, где автор не связан жесткими рамками ограничений по объему, и обсуждаемая проблематика имеет прямое отношение к теме исследования. Однако, на странице 49 автор прямо признается в своем желании сократить объем работы: "С целью сокращения объема диссертационной работы, далее будут приведены только такие сводные таблицы и примеры соединений, которые крайне необходимы для понимания сути обсуждаемых проблем". После этого автор отсылает читателя к 43 своим статьям, что делает полную оценку полученных результатов несколько затруднительным, а объем диссертации - действительно кратким. Остается только поздравить автора - поставленная цель (сократить объем работы) полностью достигнута.

Более подробно следует остановиться на разборе автором модели Бейдера. Как справедливо отмечает диссертант, "...электронная плотность является фундаментальной характеристикой, которая экспериментально измеряется при определении структуры кристаллов и молекул" (стр. 18). Анализ геометрико-топологического соответствия (или не соответствия) разделения структурного пространства на атомные домены с точки

зрения модели Бейдера и стереоатомной модели мог бы послужить определенным критерием физической достоверности последней. Для этого можно было бы взять хотя бы один из немногочисленных (согласно утверждению автора) примеров определения атомных областей по Бейдеру и по стереоатомной модели и сравнить их топологические и физически значимые характеристики.

Следующее замечание относится к изучению топологии химически однородных подрешеток в структуре кристаллов (глава 3). Полученное в результате этой работы экспериментальное подтверждение правила 14 соседей может иметь вполне простое объяснение: 14-гранник является наиболее общим типом федоровского параллелепипеда и его систематическое появление при анализе кристаллических структур методом Дирихле-Вороного может указывать на тенденцию атомов (в особенности высоковалентных и тяжелых элементов) к расположению по закону трехмерной решетки. Не совсем понятен и физический смысл исследования топологии распределения химически однородных атомов - по крайней мере, в работе об этом указаний нет.

В литературном обзоре диссертант часто ссылается на неадекватность "классической" кристаллохимии - в частности, на модель жестких сфер. Почему именно эта модель именуется "классической"? Все основные концепции, использующие эту модель, были сформулированы в 30-х годах 20-го века (правила Полинга, правила Магнуса-Гольдшмидта и т.п.), то есть около 80 лет назад, и с тех пор кристаллохимия (как неорганическая, так и органическая) проделала замечательный своими достижениями путь, и модель жестких сфер редко используется в кристаллохимическом анализе, а, если и используется, то со множеством оговорок. Безусловно, эта модель не составляет сегодня ядро неорганической кристаллохимии, и борьба с ней не представляется актуальной задачей.

В работе есть утверждения, с которыми сложно согласиться ввиду их преувеличенного характера. Наиболее характерным примером является положение на стр. 81 (повторенное на стр. 21 автореферата): "...на основе анализа всей известной к настоящему времени кристаллоструктурной информации (около 440000 химических соединений, содержащих 12330554 кристаллографически разных атомов) впервые установлено, что электронное строение атомов элементов влияет на реализующуюся в структуре кристаллов симметрию их позиций." Непонятно, к чему относится определение "впервые" - если к 12330554 атомам, то с этим можно согласиться, - если к заключению о том, что электронное строение атомов влияет на симметрию их позиций, - то, разумеется, нет. Взаимосвязь между электронным строением и симметрией

координации известна очень давно, и подобные закономерности стали общим местом в неорганической кристаллохимии.

К диссертации есть также и менее важные замечания. Отметим некоторые из них.

На стр. 138 при разборе вывода параметров валентности связи диссертант замечает, что "...при определении параметров R_0 и b обычно не учитываются невалентные взаимодействия $A \cdots Z$, играющие важную роль в формировании координационной сферы атомов A ." Но ведь теория *валентности* связи потому так и называется, что она учитывает только *валентные* взаимодействия, оставляя невалентные взаимодействия "за скобками". К тому же можно с уверенностью сказать, что включение в координационную сферу, например, атомов Pb(II), атомов кислорода с расстоянием $Pb \cdots O$ более 3.6 Å будет иметь весьма незначительное влияние на параметры валентности связи.

При сравнении $Cs[(UO_2)(SeO_4)(OH)](H_2O)_n$ ($n = 1.5$ или 1) с известными структурами (стр. 151 диссертации) автор отмечает, что, среди известных соединений с отношением $UO_2: XO_4: OH = 1:1:1$, данные структуры "...являются первыми представителями этого же класса соединений, в которых в качестве тетраэдрических оксоанионов выступают селенатогруппы." Это не так. Первым примером селената уранила с таким соотношением является соединение $K(UO_2)(SeO_4)(OH)(H_2O)$ (Гуржий В. В., Бессонов А. А., Кривовичев С. В., Тананаев И. Г., Армбрустер Т., Мясоедов Б. Ф. Кристаллохимия селенатов с минералоподобными структурами. VIII. Бутлеритовые цепочки в структуре $K(UO_2)(SeO_4)(OH)(H_2O)$ // Зап. Всеросс. минерал. о-ва. 2009. Т. 138(1). С. 130-136). Статья о структуре этого соединения была опубликована в начале 2009 года и сведения о нем были приведены в автореферате диссертации В.В. Гуржия. Следует также отметить, что в этом соединении, в отличие от структур, изученных диссертантом, гидроксил-ионы располагаются не в *цис*-, а в *транс*-ориентации, в результате чего возникает совершенно другой тип структуры, отличный от того, который разбирает в своей диссертации Д.В. Пушкин.

Сделанные выше замечания не влияют на общую высокую оценку результатов диссертационного исследования, в связи с чем следует отметить, что: (а) полученные результаты соответствуют поставленным целям исследования; (б) автореферат полностью соответствует содержанию диссертации; (в) содержание диссертации в целом соответствует содержанию опубликованных работ (не считая отмеченной выше крайней конспективности изложения); (г) тема диссертации соответствует формуле и областям исследования специальности 02.00.01 Неорганическая химия. Основные результаты

работы опубликованы в виде 53 статей в журналах, включенных в перечень ВАК, и прошли достаточную апробацию.

Диссертация представляет собой законченную работу на актуальную тему. Диссертантом получены новые и важные результаты, которые могут быть использованы для решения широкого круга научных задач.

Работа рассмотрена и обсуждена на заседании кафедры кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета 6 мая 2011 года (протокол № 6-2011).

Диссертация Дениса Валериевича Пушкина "Применение полиэдров Вороного-Дирихле в кристаллохимическом анализе" соответствует п. 8 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и всем требованиям ВАК, предъявляемым к работам на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени.

Отзыв составил заведующий кафедрой кристаллографии проф. д.г.-м.н. С.В. Кривовичев.

Заведующий кафедрой кристаллографии
профессор, доктор геолого-минералогических наук



С.В. Кривовичев