

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. проф. Кульковой Светланы Евгеньевны на диссертационную работу Корабельникова Дмитрия Васильевича «Исследование структуры, межатомных взаимодействий и физико-химических свойств оксианионных кристаллов методом компьютерного моделирования», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Известно, что оксианионные кристаллы имеют широкое практическое применение. В частности они используются в качестве окислителей в ракетном топливе, в различных взрывчатых и пиротехнических изделиях. В то же время они могут служить источниками кислорода в дыхательных аппаратах, что несомненно представляет интерес в связи с недавней эпидемиологической обстановкой в мире. Энергетические соли, в том числе оксианионные, интересны тем, что их свойства имеют ряд преимуществ над свойствами традиционных молекулярных кристаллов. Имеются и другие сферы применения данных материалов, в том числе в качестве компонента *high-k* диэлектрических материалов в электролитах и транзисторах, нелинейных оптических материалов и др.

Разнообразное практическое применение оксианионных кристаллов приводит к необходимости изучения их электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств. Очевидно, что фундаментальное исследование данных материалов и разработка на их основе новых невозможно без понимания микроскопической природы их свойств. Известно, что поведение материалов может сильно зависеть от их кристаллической структуры и межатомных взаимодействий. Фундаментальной проблемой физической химии и материаловедения является установление взаимосвязи между структурой, межатомными взаимодействиями и свойствами материалов.

Для соединений, содержащих водород, экспериментальное определение атомных позиций и межатомных длин связей является затруднительным, а анализ экспериментального распределения электронной плотности требует данных высокого разрешения. В этой связи большое значение приобретают теоретические методы в рамках теории функционала электронной плотности (DFT), позволяющие изучать электронную структуру кристаллов, распределения их электронного заряда и электронной плотности состояний. Квантово-химические методы в рамках DFT являются, несомненно, эффективным подходом для моделирования атомной и электронной структуры, а также физико-химических свойств объемных и низко-размерных материалов, позволяющим существенно уменьшить расходы, связанные с их экспериментальным изучением. Полученные результаты с использованием данных теоретических методов являются достоверными и находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Поэтому в последние десятилетия данные методы заняли определенную нишу, среди используемых подходов, и используются для прогнозирования свойств новых ранее не изученных материалов.

Известно, что систематические исследования физико-химических свойств объемных оксианионных кристаллов в рамках таких теоретических подходов практически не проводились, а влияние внешнего давления на оксианионные



кристаллы рассматривалось в единичных работах. Электронная структура поверхности данных материалов (как чистой, так и с адсорбатами) также остается не изученной. В этой связи изучение особенностей атомной структуры, межатомных взаимодействий и свойств оксианионных кристаллов в зависимости от их размерности, типа катиона, наличия молекул воды и органических лигандов, при нормальном и повышенном давлении несомненно, представляется важным. В контексте вышеизложенного **актуальность темы** докторской диссертации Корабельникова Д.В. не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Корабельникова Д.В. состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 455 наименований. Она изложена на 359 страницах, содержит 85 таблиц и 150 рисунков. В каждой главе диссертации сформулированы выводы по результатам исследований. Основные полученные в диссертации результаты сформулированы в виде шести защищаемых положений, а также девяти выводов.

**Во введение** автором дается представление об объектах исследования и их важности для практических приложений, обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и приведены основные положения, выносимые на защиту. Здесь же подчеркнута научная новизна и практическая ценность, а также отмечается достоверность полученных в диссертации результатов, представлены сведения о структуре, содержании диссертации и апробации результатов.

**В первой главе** представлен обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованию кристаллической и электронной структуры, химической связи, а также ряда свойств оксианионных кристаллов, таких как электронные, упругие, колебательные и тепловые. В литературном обзоре имеются ссылки, как на отечественные, так и зарубежные работы. Хотя объемные оксианионные кристаллы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов изучены достаточно хорошо, но отсутствует систематический анализ закономерностей изменения их структурных и электронных характеристик, а также химической связи и разнообразных свойств в зависимости от типа катиона и аниона. Практически не изучено влияние давления на свойства оксианионных кристаллов. Также отмечаются недостатки в изучении низко-размерных материалов и, в частности, поверхности. Автор подчеркивает, что теоретические исследования из первых принципов проводились для ограниченного числа материалов, например, в основном изучались оксианионные соли ряда металлов и аммония.

**Во второй главе** представлен обзор теоретических подходов, лежащих в основе методов для расчета электронной структуры кристаллов. Рассмотрены преимущества и недостатки имеющихся методов и приближений. Обосновывается выбор метода расчета электронной структуры, используемого в диссертационной работе. Кроме того, детально рассматриваются подходы, применяемые для анализа химической связи в кристаллах, зарядовой плотности, а также упругих, колебательных и тепловых свойств. Предложен простой подход к полужемпирическому расчету уравнения состояния и структуры кристаллов под давлением при заданных температурах, что отражено в пятом защищаемом положении и в восьмом выводе. Приведены названия программных пакетов, используемых для расчетов, обработки и визуализации результатов. В выводах обозначены конкретные методы и приближения для расчетов конкретных кристаллов и свойств.



**В третьей главе** проведено изучение кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий ряда оксианионных кристаллов. Приводятся результаты расчетов параметров кристаллических ячеек, атомных позиций, межатомных длин связей. Были рассчитаны электронные плотности систем и плотности энергии в критических точках связей (КТС), атомные заряды, заселенности связей, а также энергии взаимодействия в рядах оксианионных кристаллов с различными катионами и анионами, при этом рассматривались системы с учетом наличия молекул воды (кристаллогидраты) и органических лигандов. В расчетах использовался как обычный метод DFT с приближением PBE для обменно-корреляционного функционала, так и метод DFT-D, учитывающий взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Как следует из полученных результатов, последний подход позволил достичь лучшего согласия теоретических параметров решеток и межатомных длин связей с имеющимися экспериментальными данными. Автором обсуждаются зависимости объема элементарных ячеек и длин межатомных связей от размера катиона и центрального атома аниона. Проведен расчет зарядов всех атомов в рамках двух известных схем и найдены корреляции между зарядами и электроотрицательностью катиона и аниона. Установлены зависимости между типом связи и ее вкладом в химическую связь в кристаллах и зарядовой плотностью, вычисленной в КТС. Обнаружены корреляции между зарядовой плотностью и электроотрицательностью катиона, а также заселенностью перекрывания орбиталей. Рассчитаны длины и энергии связей водорода с кислородом в нитратах и перхлоратах аммония. Рассмотрены достаточно сложные кристаллогидратные системы, такие как тригидрат перхлората лития и натрия, дигидрат сульфата кальция, тригидрат нитрата лития, гексагидрат нитрата магния. Показано, что длины связей в молекулах воды могут уменьшаться с ростом длин водородных связей, в которые вовлечены атомы водорода гидроксильных групп. Проведена классификация водородных связей и получены критерии ковалентности. Кроме того, были проанализированы зависимости параметров химической связи от внешнего давления. В заключительной части третьей главы представлены результаты изучения кристаллической структуры и межатомных взаимодействий для поверхности оксианионных кристаллов, при этом учитывалось также взаимодействие с нанослоем оксида и пероксида металла. Расчет атомной структуры поверхности проводился в модели тонких пленок. Известно, что в результате релаксации атомы на поверхности смещаются, что приводит к изменению межатомных расстояний, а также параметров химической связи, в частности заселенности внутрианионных связей и зарядов атомов кислорода. Рассчитаны поверхностные энергии для  $\text{NaClO}_4(001)$  и  $\text{KClO}_3(001)$ , анализируются изменения зарядов кислорода, длин и заселенностей внутрианионных связей на поверхности по сравнению со значениями в объеме материала. Обсуждается зависимость этих изменений от размера катиона. Детально обсуждается изменение структурных и электронных параметров при адсорбции  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Необходимо заметить, что результаты, представленные в третьей главе, и их обобщение составляют основу для защищаемых положений № 1, 2 и выводов № 2-4.

**Четвертая глава** посвящена изучению электронных свойств оксианионных кристаллов. Были рассчитаны полные и парциальные плотности электронных состояний,  $N(E)$ , ширины запрещенных зон для большого ряда оксианион-



ных кристаллов. В целом показано, что рассчитанные  $N(E)$  находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными фотоэмиссионными спектрами. Расчет парциальных плотностей электронных состояний позволил установить вклады катионов и анионов в структуру  $N(E)$ . Показано, что стандартный PBE подход приводит к занижению ширины фундаментальной щели, тогда как использование гибридного B3LYP подхода, наоборот, приводит к ее завышению. Обсуждаются зависимости ширины запрещенной зоны от электронной плотности в КТС, а также электроотрицательности катиона и аниона. Показано, что ширина запрещенной зоны уменьшается как с ростом электроотрицательности центрального атома аниона, так и катиона. Обнаружено, что внешнее давление приводит к уширению полос, уменьшению их интенсивности и небольшому сдвигу по энергии. Обсуждается также изменение ширины запрещенной щели в зависимости от давления. Проведен анализ влияния молекул воды на распределение электронных состояний в некоторых оксианионных гидратах. Изучены оптические свойства рассмотренных материалов. Для нитратов и перхлоратов приведены спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_2(E)$ ), в том числе с учетом давления. Проведена интерпретация основных особенностей данной характеристики. В целом представленные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В заключительной части четвертой главы изучены электронные свойства чистой поверхности оксианионных кристаллов, а также при ее взаимодействии ( $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$  и  $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ ). Анализируются плотности электронных состояний рассчитанных систем и их энергетическое смещение относительно состояний в объемных материалах. Кроме того, обсуждается зависимость смещений поверхностных состояний и изменений ширины запрещенной зоны от размера катиона. В целом результаты, представленные в четвертой главе, служат основой для третьего защищаемого положения и пятого и шестого выводов.

**В пятой главе** представлены результаты расчетов упругих свойств оксианионных кристаллов. Был проведен расчет целого ряда упругих характеристик, в том числе упругих констант, модулей всестороннего сжатия и сдвига, модуля Юнга, коэффициента Пуассона, сжимаемости и коэффициента упругой анизотропии. Для рассмотренных выше оксианионных кристаллов представлены зависимости параметров решетки от давления. В случае нитратов получена анизотропная сжимаемость, что находится в согласии с экспериментом. Установлены причины ее анизотропии из анализа межатомных связей. Для понимания изменений упругих свойств в рядах соединений рассчитаны длины связей, межатомные расстояния и вращения структурных единиц в зависимости от внешнего давления. Расчет упругих констант  $C_{ij}$  и ряда других характеристик показал, что они находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Отличие не превышает 15 %, что считается разумным в таких расчетах. Используя значения упругих констант автор рассчитал зависимости от направления для линейных модулей  $B_l$  и показал, что анизотропия сжимаемости нитратов обусловлена их слоистой структурой и анизотропией химической связи. Были вычислены также модули объемного сжатия, модули сдвига и Юнга, коэффициент Пуассона, твердость по Викерсу, скорости звука и теплопроводность. Установлено, что все упругие модули и



твердость имеют тенденцию уменьшаться с увеличением размера катиона, тогда как обратную тенденцию имеет коэффициент Пуассона. Показано, что коэффициент теплопроводности, рассчитанный через среднюю скорость звука в кристаллах также уменьшается с ростом размера катиона. Особенностью ряда кристаллогидратов является отрицательная линейная сжимаемость. Установлено, что такая особенность связана с поведением комплекса (мотива) с водородными связями, а именно с деформацией данных комплексов. Результаты, полученные в пятой главе, и их обобщения являются основой для защищаемых положений № 3-5 и выводов № 5-8.

**В шестой главе** представлены результаты расчетов колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов. Приведены рассчитанные частоты колебаний, инфракрасные (ИК) и рамановские (КР) спектры, параметр Грюнайзена, температурные зависимости свободной и внутренней энергии, энтропии, теплоемкости, а также коэффициенты линейного и объемного теплового расширения для ряда ранее рассмотренных систем. В целом результаты расчетов находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Отличие в значениях частот в случае ИК и КР спектров не превышают 10 %. Анализируются особенности спектров для отдельных систем. Установлены закономерности в изменениях колебательных спектров в зависимости от ряда параметров. Рассчитанные колебательные частоты позволили автору определить ряд термодинамических параметров рассмотренных кристаллов. Были также определены зависимости параметров уравнения состояния от температуры. В этой главе были представлены также зависимости свободной и внутренней энергии, энтропии, теплоемкости, коэффициента расширения от радиуса катиона, длины внутрианионной связи, радиуса центрального атома аниона. Для кристаллогидратов были рассмотрены зависимости некоторых характеристик, в том числе энергии нулевых колебаний, от числа молекул воды. Показано, что имеется корреляция между длиной или энергией водородной связи оксианионных кристаллогидратов и частотой валентных колебаний гидроксильных групп молекул воды. Изучено также влияние внешнего давления на тепловые свойства оксианионных кристаллов и установлены закономерности их изменения с давлением в зависимости от размера катиона и структуры аниона. На основе представленных в шестой главе результатов сформулированы защищаемые положения № 3, 5, 6 и выводы № 5, 6, 8, 9.

**В заключении** автор сформулировал основные выводы по результатам работы и обозначил перспективы дальнейшей работы в данном направлении.

В основном полученные результаты являются **новыми**, научные положения и выводы диссертационной работы хорошо **обоснованы** благодаря четкой постановке задач и комплексному подходу к их решению. Впервые проведенное систематическое изучение оксианионных кристаллов позволило Корабельникову Д. В. установить закономерности изменений структурных и электронных свойств, а также упругих свойств и других характеристик в рядах соединений в зависимости от размера катиона и его электроотрицательности, зарядовой плотности в критических точках связей и других микроскопических параметров. Выполненный топологический анализ электронной плотности кристаллов позволил провести классификацию металл-кислородных и водородных связей и получить критерии ковалентности. Выявлена и интерпретирована существенная



зависимость электронных и упругих свойств оксианионных кристаллов от типа катиона (катион металла или органический катион) и наличия молекул воды (безводный кристалл или гидрат). Впервые проведенные расчеты поверхностной структуры ряда материалов позволил установить закономерности изменения структурных и электронных параметров по сравнению с их значениями в объеме, а также при взаимодействии с нанослоем пероксида и оксида металла. Были установлены микроскопические механизмы отрицательной линейной сжимаемости в ряде кристаллов. Выявлен характер изменения зависимости ширины запрещенной зоны от давления при замене металлического катиона на органический. Предложен подход к вычислению уравнения состояния  $P(V, T)$  и оценке влияния давления на структуру перхлората гуанидиния, основанный на *ab initio* расчетах энергии для статической решетки и знании равновесного объема ячейки при заданной температуре. Впервые установлены ряд закономерностей изменения тепловых свойств кристаллов с давлением в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона. В целом автором получен большой объем новых теоретических результатов, которые имеют высокую **научную значимость**.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов** обеспечивается корректностью постановки решаемых задач, применением современных методов расчета и апробированных приближений теории функционала электронной плотности, соответствием установленных закономерностей данным, полученным в других теоретических исследованиях, а также хорошим согласием с имеющимися экспериментальными данными. Публикации в ведущих российских и зарубежных журналах подтверждают значимость проведенного исследования и важность полученных результатов.

**Научная и практическая значимость** полученных результатов определяется, прежде всего, тем, что в результате проведенных исследований достигнуто понимание микроскопической природы формирования фундаментальных свойств широкого спектра оксианионных кристаллов, которые могут быть широко использованы в практических приложениях. Использование современных квантово-химических методов позволило не только дать интерпретацию полученным ранее экспериментальным результатам, но и объяснить существующие неоднозначности. Значимость результатов диссертационной работы состоит также в том, что впервые выполнено систематическое изучение физических свойств характерных представителей оксианионных кристаллов с использованием единого теоретического подхода. Учет дисперсионных коррекций позволил автору добиться количественного согласия между теоретическими и экспериментальными результатами. Результаты первопринципных исследований имеют предсказательную составляющую, что позволяет сформулировать рекомендации по оптимальному составу кристаллов для технологических приложений. Результаты работы могут быть использованы при обучении студентов и аспирантов физико-химических направлений.

В целом диссертационная работа Корабельникова Д.В. отличается системным подходом к решению поставленной проблемы. Автор провел многочисленные расчеты структурных, электронных, механических, колебательных и тепловых свойств в рядах оксианионных кристаллов с использованием методов зонной теории и современных приближений для учета обменно-



корреляционного функционала и выявил закономерности их изменения, в том числе, под давлением. Однако данная работа не лишена недостатков и по диссертации имеются следующие **замечания**:

1. В параграфе 1.2 дается обзор работ по расчетам электронной структуры ряда оксианионных кристаллов. К сожалению, автор лишь перечисляет ряд работ с указанием используемых методов расчета электронной структуры и не отмечает наиболее важные результаты. Нет критического взгляда на предыдущие исследования.
2. В главе 4 автором приведены интегральные характеристики зонного спектра, в частности плотности электронных состояний, однако сами зонные спектры по конкретным направлениям зоны Бриллюэна не показаны. Последнее особенно актуально при расчетах низко-размерных структур, поскольку в данном случае появляется возможность реально показать поверхностные состояния и их положение относительно объемных. Из рис. 4.22 также непонятно, что показывается автором в качестве плотности электронных состояний поверхности – полная плотность «слэба» или плотность состояний поверхностных слоев?
3. В главе 3 говорится, что «...верхний поверхностный слой оксианионных кристаллов сформирован атомами кислорода...», при этом автор ссылается на работу [383]. В то же время расчет поверхностных энергий возможных окончаний изученных поверхностей не проводился, и диаграмма стабильности поверхностей автором не строилась.
4. Имеются стилистические и технические ошибки, а также жаргонные выражения. Например, «длины связей внутри анионов...» (глава 3) и др. В задаче 1 «Проведение теоретических расчетов кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий, а также характеристик электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств» очевидно, что слово «характеристик» лишнее. Использовались некорректные выражения для некоторых терминов, имеющих общепринятое наименование, например, «метод проектированных присоединенных волн» (стр. 28 и др.) вместо «метода проекционных присоединенных волн», «градиентный функционал PVE» (стр. 28, 64 и др.) вместо «обобщенное градиентное приближение» и др. Присутствует дублирование ссылок ([53] и [141]). Нет единообразия в обозначениях некоторых величин – в параграфе 6.1 частоты обозначены как  $\omega$ , тогда как в параграфе 6.4 встречается обозначение  $\nu$ . Рисунок 2.1 не соответствует формуле 2.11, а рисунок 2.2 некорректный. В автореферате на стр. 24 дается ссылка на рис. 15, а надо на рис. 16.

Отмеченные выше замечания не затрагивают основные положения и не снижают общей положительной оценки работы. Автором проделан огромный объем исследовательской работы и получен ряд новых и важных результатов, имеющих фундаментальное и прикладное значение.

**Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям.** Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям: проведен критический обзор научной литературы в области исследований, сформулированы цели и задачи, выбраны адекватные методы исследования, реализованы соответству-



ющие алгоритмы, полученные результаты изложены ясным научным языком, специальные термины использованы верно. Автореферат соответствует тексту диссертации. Содержание диссертации отражено в 39 публикациях, в том числе в 24 статьях из перечня ВАК (из них 8 статей в международных научных журналах первого и второго квартиля, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, а также в главе зарубежной монографии, индексируемой в Scopus. Представленные результаты неоднократно докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях. Диссертационная работа соответствует пунктам 1, 2, 3, 5, 10, 11 паспорта научной специальности 1.4.4. «Физическая химия» (отрасль науки – физико-математические).

### **Заключение.**

Диссертация Корабельникова Дмитрия Васильевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой впервые решен ряд проблем, имеющих важное значение для развития физической химии оксианионных кристаллов. Диссертационная работа обладает внутренним единством, а основные результаты работы полно и правильно отражены в автореферате.

По актуальности темы, объёму и научному уровню выполненных исследований, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Корабельникова Дмитрия Васильевича «Исследование структуры, межатомных взаимодействий и физико-химических свойств оксианионных кристаллов методом компьютерного моделирования» удовлетворяет требованиям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Корабельников Дмитрий Васильевич – заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Автор отзыва согласна на обработку персональных данных.

### **Официальный оппонент:**

доктор физ.-мат. наук по специальности  
01.04.07 (1.3.8) Физика конденсированного состояния,  
профессор, главный научный сотрудник  
лаборатории физики нелинейных сред  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
физики прочности и материаловедения Сибирского  
отделения Российской академии наук  
(ИФПМ СО РАН)

 Кулькова Светлана Евгеньевна

634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, ИФПМ СО РАН  
тел.: 8-913-826-45-39, e-mail: [kulkova@ispms.ru](mailto:kulkova@ispms.ru)

«Заверяю» заместитель директора  
по научной работе ИФПМ СО РАН



Е.В. Шилько

05.03.2024

