

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор по научной
работе ФГАОУ ВО "ЮУрГУ (НИУ)",
Южно-Уральский государственный
университет, доктор технических наук



Коржов Антон Вениаминович

« 16 » 02 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию 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

Диссертационная работа ориентирована на систематизацию расчетно-теоретических данных, полученных в результате моделирования структуры кристаллов методами теории функционала плотности и поиск взаимосвязей геометрических, энергетических, и электронных характеристик с упругими, колебательными и тепловыми свойствами оксианионных кристаллов. Объекты исследования – нитраты, перхлораты, хлораты, карбонаты, сульфаты одно-, двухвалентных металлов и аммония как в безводном, так и в кристаллогидратном виде, нитраты и перхлораты со сложными органическими катионами, нитрат этилендиаминсеребра, а также тонкие слои кристаллов нитратов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов как в чистом виде, так и взаимодействующие с нанослоями соответствующих оксидов и пероксидов. Работа имеет фундаментальный характер и нацелена на получение достоверных расчётных данных и поиск закономерностей «структура-свойство» в условиях приложения к кристаллам внешнего гидростатического давления, а также включает развёрнутую интерпретацию полученных взаимосвязей.

Актуальность темы исследования определяется потребностью в систематизации и заполнении пробелов в знаниях об атомной структуре, межатомных взаимодействиях и физико-химических свойств оксианионных кристаллов, что необходимо для контроля свойств как самих кристаллов, так и материалов на их основе при высоких давлениях. Это исследование потребовало перехода на уровень, где рассматриваются как катион-анионные, так и внутрианионные структурные особенности и межатомные взаимодействия. Изучение и прогнозирование свойств кристаллов на основе понимания этих особенностей – фундаментальная проблема кристаллохимии и материаловедения. Важно отметить, что

оксианионные кристаллы находят широкое и разнообразное практическое применение, а получение новых систематизированных знаний о них позволит расширить спектр их использования.

Практическая значимость работы состоит в том, что на основе разработанных моделей становится возможным прогнозирование полезных физико-химических свойств (электронных, упругих, колебательных, тепловых) оксианионных кристаллов, что может облегчить поиск функциональных материалов с востребованными свойствами. Например, указывается сфера применения оксианионных кристаллогидратов в качестве материалов с отрицательной линейной сжимаемостью, которые могут использоваться в сверхчувствительных датчиках давления и несжимаемых композитах. Результаты могут быть полезны для уточнения механизмов механохимических процессов, технологии синтеза тонких плёнок и исследования наноструктурированных материалов. Значимость работы также обоснована тем, что объекты исследований используются в качестве окислителей в ракетном топливе, в качестве источников кислорода в дыхательных аппаратах. Полученные результаты могут быть использованы при обучении студентов и аспирантов физических и химических направлений подготовки. Огромный накопленный массив данных может служить также в качестве справочного материала.

Теоретическая значимость работы заключается в существенном вкладе в систематизацию знаний в области физической химии оксианионных кристаллов. Результаты исследования уточняют представления о роли субатомной структуры, свойствах электронной плотности и влиянии особенностей межатомных взаимодействий на формирование механических, электрических и тепловых свойств кристаллов с оксианионами. Приводится интерпретация закономерностей изменений микрохарактеристик в изоанионных и изокатионных рядах, влияние внешнего давления на изучаемые характеристики. Предложенный подход для полуэмпирического расчета уравнения состояния и влияния давления на структуру при заданных температурах позволяет прогнозировать поведение кристаллов при заданных внешних условиях.

Работа носит теоретический характер с обширным использованием представленного в литературе экспериментального материала. Методология исследования заключается в применении квантово-механических расчётов кристаллических структур на основе теории функционала плотности и использовании атомно-локализованных базисных наборов. Для каждой структуры проводилась её оптимизация и последующие расчёты физико-химических свойств. Кроме того, был применён квантово-топологический анализ электронной плотности. Также использовался псевдо-2D метод расчёта структуры тонких плёнок и анализа свойств поверхностей. Широкий охват и применение различных расчётных

возможностей оценки и интерпретации микро- и макросвойств кристаллических материалов совместно с максимально возможным задействованием опубликованных ранее экспериментальных и расчётных данных и статистической обработкой результатов позволил достаточно представить выводы проведённого исследования.

Научная новизна полученных результатов не вызывает сомнения. Впервые проведена попытка интерпретации природы ряда макроскопических свойств (электронных, упругих, колебательных, тепловых) на атомном и субатомном уровнях на основе анализа взаимосвязей микроскопических характеристик и этих макроскопических свойств для изоанионных и изокатионных рядов соединений. Установлены количественные закономерности изменения ширины запрещенной зоны оксианионных кристаллов в зависимости от электроотрицательности катиона и центрального атома аниона, а также колебательных, упругих и тепловых свойств в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона. В работе интерпретирована на микроуровне значимая зависимость упругих свойств оксианионных кристаллов от типа катиона (катион металла или органический катион) и наличия молекул воды (безводный кристалл или гидрат). Показано, что в системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3$ изучение взаимодействия нанослоя пероксида и оксида металла с поверхностью кристалла приводит к пониманию механизма катализа термического разложения с выделением кислорода. Установлено, что сжимаемость внутрианионных связей на порядок меньше, чем металл-кислородных, что обуславливает возможность анизотропии сжимаемости оксианионных солей металлов как проявление анизотропии химической связи. Показана значимая роль внутрианионных колебаний в интерпретации температурной зависимости теплоемкости. Выявлено, что низкие величины высокотемпературной теплопроводности (меньше $2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) характерны для оксианионных кристаллов.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 359 страниц, включая 82 таблицы и 142 рисунка. Библиографический список насчитывает 455 ссылок.

По теме диссертации опубликовано 24 статьи в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК РФ, тезисы 14-ти докладов, написана 1 глава в зарубежной монографии (индексируется Scopus и Web of Science).

Во введении сформулирована актуальность темы исследования, охарактеризована практическая значимость объектов исследования. Отдельное внимание уделено степени разработанности темы; согласно чему, автор находит востребованными исследования свойств поверхностей оксианионных кристаллов и влияние на них внешнего давления. Цель исследования сформулирована как систематическое исследование структуры и свойств

оксианионных кристаллов под давлением. Работа позиционируется как теоретическая, основанная на квантово-химическом моделировании объектов исследования. Задачи диссертационного исследования ориентированы на установление взаимосвязей электронной плотности, межатомных взаимодействий, электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов.

Первая глава посвящена обзору литературных источников, в которых рассмотрены экспериментальные и теоретические исследования кристаллической структуры оксианионных кристаллов, таких как нитраты калия, аммония, лития, мочевины, 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола, каркасный металлоорганический нитрат этилендиаминсеребра(I), ряд перхлоратов. Для серий нитратов металлов приведены упругие постоянные, установленные по скорости ультразвука, колебательные спектры и полученные данные из квантово-химических расчетов. Анализируя арсенал имеющихся в литературе данных, автор приходит к выводу о том, что мало изучены особенности водородных связей, влияющие на сжимаемость кристаллогидратов оксианионных кристаллов, не изучено влияние давления на электронные свойства в кристаллах со сложными органическими катионами. Эти наблюдения формируют мотивацию исследовательских задач автора данной диссертации.

Вторая глава посвящена методам исследований. Перечисляются основы методов анализа электронной и кристаллической структуры в рамках подходов на основе теории функционала плотности. Рассматриваются зарекомендовавшие себя в научном сообществе методы, учитывающие периодические граничные условия (3D, 2D), в частности, реализованные в программе CRYSTAL. Упомянуты методы плоских волн в рамках теории псевдопотенциалов. Изложены популярные основы теории атомов в молекулах Бейдера (QTAIM). Уделено внимание теоретическим методам оценки упругих свойств кристаллов. Глава изобилует уравнениями для выражения физических характеристик.

В третьей главе излагаются собственные результаты моделирования, полученные диссертантом. Это структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия как кристаллогидратов, так и безводных оксианионных кристаллов с катионами металлов, полученные для серий нитратов, карбонатов металлов со структурой кальцита, сульфатов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов, а также со сложными неорганическим и органическим катионами. Изучены структура и свойства металлоорганического нитрата, в котором лигандами выступают молекулы этилендиамина, координированные к катионам серебра. Анализируются эффекты влияния гидростатического давления на свойства распределений электронной плотности, длины связей, сформированные атомом кислорода, катионные электроотрицательности, проверяются зависимости энергии и зарядов от

приложенного давления. Одна из сравнительно мало изученных величин, рассмотренных в диссертации – это радиус R_c вдоль линии М-О связи, который системно сопоставляется с параметрами кристаллической структуры, приведенными объемами ячейки, атомными зарядами и электронными заселённостями. Иллюстрируется тот факт, что металл-кислородные расстояния не являются простой суммой эффективных ионных радиусов катиона и кислорода, что указывает на непостоянство радиуса атомов кислорода в данных сериях кристаллов. Анализируются так называемые степени связи (H_c/ρ_c).

Особое внимание уделено взаимодействиям двумерных оксианионных кристаллов (поверхностей) взаимодействующих с адсорбированным нанослоем окидов. Поверхности представляют собой двумерные (2D) структуры, свойства которых отличны от свойств в объеме кристалла. Производилась оценка поверхностной энергии и свойств, зависящих от электронной плотности.

Четвертая глава посвящена исследованию электронных свойств кристаллов на основе анализа плотности электронных состояний, которая характеризуется их энергетическим распределением. Производится сравнение расчетных характеристик с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами. Иллюстрируются парциальные плотности электронных состояний для изучаемых объектов. Вычисленные значения ширины запрещённой зоны для хлоратов и перхлоратов хорошо согласуются с экспериментальными величинами, что позволило установить зависимости этого свойства от электроотрицательности атомов катиона и центрального атома аниона, а также от степени ионности связей. Также показаны различия в ширине запрещённой зоны рассмотренных кристаллов в безводном и кристаллогидратном видах, и установлены причины этих различий на основе анализа спектров плотности состояний.

В пятой главе автор подробно рассмотрел механические свойства оксианионных кристаллов. Анизотропия сжимаемости кристаллов в первую очередь связывается с податливостью межатомных взаимодействий в анионах и между ионами, различным типом связей в кристаллах, и слоистым либо псевдослоистым построением катионов и анионов в кристаллической решётке. Правильный выбор метода расчёта кристаллической структуры позволил добиться согласования расчётных и экспериментальных значений упругих постоянных для разных кристаллов при отклонениях не более, чем на 15%. Приводятся зависимости усреднённых модулей упругости от валентности ионов и строения анионов: с ростом валентности значения растут, тогда как при переходе от плоских и пирамидальных к тетраэдрическим анионам они уменьшаются. Автором представлены и интерпретированы данные по пространственным зависимостям, расчётному и экспериментальному изменению параметров ячейки под давлением для кристаллов нитрата и перхлората аммония, а также

рассмотрены причины отрицательной линейной сжимаемости перхлората аммония. Аналогичное сопоставление пространственной анизотропии модулей упругости и структурных особенностей выполнено для остальных оксианионных кристаллов. В работе подробно проанализирована анизотропия сжимаемости кристаллов DATN и UN и её связь с анизотропией ориентации внутри- и межмолекулярных связей в этих кристаллах. Найдено, что под внешним давлением сжимаемость сильных водородных связей отрицательна – они увеличивают свою длину с ростом сжатия, что выражается в проявлении макроскопической отрицательной линейной сжимаемости в направлении вдоль этих связей. Выявлено, что причиной отрицательной линейной сжимаемости в кристаллах $[\text{Ag(en)}]\text{N}$ является «шарнирное» вращение лигандов вокруг катионов серебра, обусловленное достаточно прочными координационными связями Ag-N. Установлена однозначная связь структуры типа «винная полка» с проявлением отрицательной линейной сжимаемости в оксианионных кристаллогидратах.

В шестой главе рассматривается интерпретация колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов. Отмечено согласование вычисленных и экспериментальных колебательных частот, и различия в их значениях не более 10%. Отмечено явное уменьшение частот внутрианионных колебательных мод с ростом длины внутрианионных связей $R_{\text{A-O}}$, а также в присутствии двухвалентных катионов. Показаны корреляции между длиной или энергией водородных связей в оксианионных гидратах и частотой валентных колебаний гидроксильных групп воды, например, при росте энергии водородных связей эта частота почти линейно уменьшается. Проведена оценка термодинамических потенциалов свободной энергии и внутренней энергии рассмотренных кристаллов. Для оксианионных кристаллов анизотропия теплового расширения коррелирует с анизотропией сжимаемости. Также рассмотрены и проанализированы зависимости от температуры и давления теплоёмкости, коэффициента расширения, выявлены корреляции термодинамических параметров с радиусами катионов и центральных атомов анионов.

Завершается текст диссертации «Заключением». В нем сформулированы главные выводы, которые автор сделал в результате своих исследований.

Внушительный объем проделанной работы, скрупулезность в представлении полученных данных о моделировании физико-химических свойств изученных соединений оксианионных кристаллов выгодно отличают диссертационную работу Д.В. Корабельникова. Текст диссертации хорошо сбалансирован и отличается обилием необходимого графического материала с изображением фрагментов кристаллических структур.

Материал диссертации представляет интерес для специалистов и обучающихся по направлениям физической химии, их целесообразно использовать в учебных курсах образовательных программ, направленных на подготовку химиков и преподавателей химии и рекомендовать для использования в учебном процессе.

Обоснованность и достоверность выводов базируется на систематическом и скрупулезном сопоставлении теоретических и экспериментальных данных, согласованностью с экспериментальными данными рентгеноструктурных методов определения кристаллической структуры; выводы получены на основе корректного использования статистической обработки результатов, выбранного уровня теории и методов при квантово-химическом моделировании и не выходят за границы их применимости.

Имеются замечания, изложенные ниже.

1. Литературный обзор, составляющий первую главу диссертации, содержит достаточно широкое перечисление возможных для использования методов моделирования, однако это перечисление редко сопровождается критическими комментариями. Скорее, эта глава диссертации подсказывает, что нужно прочитать, чтобы получить соответствующее представление. Список литературы насчитывает 455 наименований, но далеко не все они обсуждаются автором.

2. В описании методов моделирования (например, стр. 64) указывается «схема Гримме (DFT-D)». Между тем, существует несколько реализаций этой схемы (D2, D3), в том числе, для расчетов с периодическими граничными условиями в программе CRYSTAL. Следовало бы более точно указывать и охарактеризовать этот метод, а также критерии оптимизации геометрии, например, сходимость по энергии и градиенту.

3. Из текста диссертации не ясно, каким методом был осуществлен подбор моделей при построении слоев (стр. 147). Сколько слоев атомов использовалось для моделирования, сколько всего атомов в слое, как меняется поверхностная энергия от числа слоев. Нужны уточнения, как расположены 180 атомов в слоевой модели на стр. 181. Требуется пояснения, что автор имел в виду, говоря про “изменение” толщины слоя.

4. В части работы, посвященной анализу колебаний, нигде не фигурирует их симметрия, а при анализе правил отбора автор преимущественно оперирует величинами локальной точечной симметрии анионов, а не учитывает правила отбора для симметрии кристаллической решетки в целом.

5. Не понятен физический смысл корреляции между компонентом тензора C_{11} , который описывает отношение деформации вдоль оси a к приложенному одноосному напряжению вдоль той же оси, и значением параметра ячейки c (стр. 214).

6. На рис. 4.21 производится сравнение изменения ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) от давления для трех кристаллов, причем шаг по оси Y существенно различается: от 0.02 до 0.1 эВ. При этом на правом рисунке, на котором наблюдается увеличение ШЗЗ от давления происходит мало выраженное изменение порядка 0.5% в диапазоне 2 ГПа, что находится скорее на уровне вычислительной погрешности.

7. Недостаточно раскрытым является вопрос связи ШЗЗ с критерием ударной чувствительности, так как ссылка [32], указанная для разъяснения этого контекста, не содержит искомых данных, а посвящена изучению Марса.

8. Квантово-топологические свойства электронной плотности в критических точках связей $O...O$ были использованы автором для оценки энергии слабых анионных...анионных взаимодействий перхлоратов $MClO_4$. При этом была применена параметрическая модель, в которой параметры были подобраны для водородных связей. Это не делает проведенную оценку энергии связей $O...O$ достоверной.

9. Автор повсеместно применяет аппроксимацию результатов линейными зависимостями. Это довольно странно, поскольку в ряде случаев, например, на рис. 3.7 легко увидеть иные или более сложные зависимости. Имеется ли физическая интерпретация необходимости применения именно линейной взаимосвязи?

10. Рисунок 6.17, с осями, на которых свободная и внутренняя энергии, энтропия, теплоемкость, коэффициент теплового расширения α_v отложены в зависимости от длины внутрианионной связи R_{A-O} и эффективных ковалентных радиусов, невозможно назвать зависимостями. Видно, что они имеют очень низкие коэффициенты корреляции.

11. Рисунок 3.47, демонстрирующий карты электронной плотности для систем $Na_2O_2/NaClO_4(001)$ и $K_2O/KClO_3(001)$, неинформативен. Не показаны значения изолиний, нет легенды, отсечена большая часть остова, при этом не ясно, отсечен ли только остов или захвачена часть валентной оболочки.

12. Обозначения атомных единиц как “а.е.” в целом не подчиняется ни правилам русского языка (надо бы ат.ед.), ни английского (традиционное обозначение, а.у.).

13. В таблице 4.6 отсутствуют величины электростатических энергий для сульфатов, которые обозначены в ее заголовке.

14. Автор игнорирует знаки препинания после формул (например, 2.25, 2.26, 2.27).

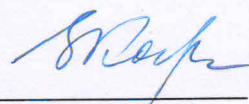
Сделанные замечания являются частными и не снижают общей ценности работы. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия: п.11 – Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, и т.д.

Результаты, полученные в диссертации, достаточно полно обосновывают научные положения, вынесенные на защиту. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию и адекватно отражает полученные научные результаты.

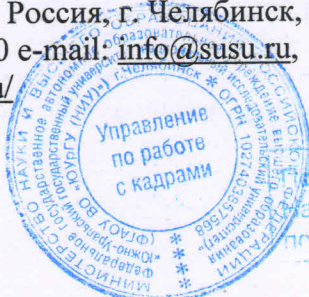
Диссертационная работа **«Исследование структуры, межатомных взаимодействий и физико-химических свойств оксианионных кристаллов методом компьютерного моделирования»**, представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия является завершенной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к работам на соискание научной степени доктора физико-математических наук в соответствии с п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым ВАК РФ к докторским диссертациям. Автор диссертации, **Корабельников Дмитрий Васильевич**, достоин присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия за вклад в установление взаимосвязи между микроскопическими характеристиками атомного и субатомного уровня и макроскопическими свойствами (электронными, упругими, колебательными, тепловыми) кристаллических соединений с молекулярными оксианионами.

Диссертационная работа **Корабельникова Дмитрия Васильевича** была заслушана и обсуждена на совместном научном семинаре сотрудников НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов, кафедры материаловедения и физико-химии материалов, кафедры физики наноразмерных систем, кафедры теоретической и прикладной химии ЮУрГУ.

Заведующий научно-исследовательской лабораторией
Многомасштабного моделирования многокомпонентных
функциональных материалов, ведущий научный
сотрудник, профессор кафедры теоретической и
прикладной химии, д.х.н., доцент
Барташевич Екатерина Владимировна
тел. +79123137705; e-mail: bartashevichev@susu.ru



Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Южно-Уральский
государственный университет (национальный исследовательский
университет)»: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
Тел.: +7 (351) 267-99-00 e-mail: info@susu.ru,
сайт: <http://www.susu.ru/>



Подпись Барташевич удостоверяю
Начальник управления
по работе с кадрами И.С. Минакова