

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук,
Сидельникова А.А. о диссертации Корабельникова Д.В.

«Исследование структуры, межатомных взаимодействий и физико-химических свойств оксианионных кристаллов методом компьютерного моделирования», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Развитие химии во второй половине XX-го века преимущественно шло под девизом максимально кратко и ёмко сформулированным академиком И.В. Тананаевым «состав – структура – свойства». Взаимосвязь между структурой, межатомными взаимодействиями и свойствами соединений – фундаментальная проблема химии. Детальная информация об особенностях межатомных взаимодействий важна для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Интерес представляет установление закономерностей изменения свойств кристаллов в связи с особенностями их структуры и химической связи. Эти закономерности активно исследовались в основном на металлических системах, солях с простым анионом и на оксидных системах. В то время как, систематические работы, посвященные теоретическому и экспериментальному исследованию физико-химических свойств оксианионных кристаллов, практически не встречаются или носят крайне разрозненный характер. Восполнению этого пробела, собственно, и посвящена диссертационная работа Корабельникова Д.В. Оксидные кристаллы находят широкое и разнообразное практическое применение. Современное развитие методов квантовой химии, вычислительных мощностей и технологий позволяет эффективно моделировать на атомном уровне структуру и физико-химические свойства соединений. Таким образом, **актуальность темы и научная новизна** представленной работы не вызывают сомнения.

Целью работы являлось систематическое исследование изменений атомной структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий, электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов в зависимости от типа и химического состава катиона и аниона, наличия в них молекул воды и органических лигандов, размерности (2D-поверхность, 3D-объем) и внешнего давления на основе квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности (DFT).

Для достижения указанной цели были решены следующие **задачи**:

1. Проведение теоретических расчетов кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий, а также характеристик электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств кристаллов.
2. Установление зависимостей кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств от типа и химического состава катиона и аниона, наличия в кристаллах молекул воды и органических лигандов.
3. Установление зависимостей кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств от размерности кристалла (2D-поверхность, 3D-объем) и внешнего давления.
4. Выявление взаимосвязей атомной структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий с электронными, упругими, колебательными и тепловыми свойствами.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 359 страниц, включая 150 рисунков, 85 таблиц и список литературы из 455 наименований.

Во **введении** изложена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, определены новизна и значимость работы, а также представлены научные положения, выносимые на защиту. В **первой главе**

представлен литературный обзор экспериментальных и теоретических исследований кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий, а также электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов. Во **второй** главе изложены основные подходы и приближения, лежащие в основе расчетов характеристик кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий, электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств. **Третья глава** посвящена исследованию кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий оксианионных кристаллов. В **четвертой** главе описаны результаты исследования электронных свойств оксианионных кристаллов. В **пятой главе** рассмотрены упругие свойства оксианионных кристаллов. В **шестой главе** рассматриваются колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллов. В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы, рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Автореферат передает содержание диссертации и опубликованных работ и соответствует всем формальным требованиям.

После прочтения работы чувствуешь гордость за современное развитие квантово-химического моделирования. Диссертация выполнена под девизом «Мы можем ВСЕ. Только скажите, что вам надо. Хотите поверхностную энергию – и ее посчитаем». Даже возникает желание помечтать о, я надеюсь, недалеком будущем. В «облачный сервис» помещаешь запрос на интересующее тебя, как экспериментатора, вещество с известной кристаллической структурой и через разумное время получаешь весь набор физико-химических свойств - электронных, колебательных, тепловых и, особенно, тензор упругих модулей, который практически недоступен другими способами.

В диссертационной работе получены **новые** научные результаты:

1. Установлены количественные закономерности изменений ширины запрещенной зоны оксианионных кристаллов в зависимости от электроотрицательности катиона и центрального атома аниона, электронной плотности в критических точках связей (КТС), а также колебательных, упругих и тепловых свойств в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона вдоль линий связей. Выявлены закономерности изменения электронной плотности в КТС и атомных зарядов в зависимости от электроотрицательности атомов; полной энергии на электрон в КТС в зависимости от электронной плотности в КТС; структурных параметров в зависимости от размера катиона вдоль линии связи металл-кислород.

2. Проведена классификация металл-кислородных взаимодействий и водородных связей на электростатические и частично ковалентные, а также установлены закономерности изменений особенностей связывающих взаимодействий в зависимости от электронной плотности в КТС, электроотрицательности атомов, длины и заселенности связей. Выявлены корреляции электронной плотности в КТС с длиной и заселенностью Н-связей. На примере катионов серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ установлена возможность существования между катионами связывающих частично ковалентных взаимодействий.

3. Выявлена и интерпретирована на микроуровне существенная зависимость электронных и упругих свойств оксианионных кристаллов от типа катиона (катион металла или органический катион) и наличия молекул воды (безводный кристалл или гидрат). Для нитрата 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружена отрицательная линейная сжимаемость и установлены её микроскопические механизмы (сжимаемость водородных связей, деформация мотивов с водородными связями).

4. Выявлены закономерности изменения параметров атомной и электронной структуры для поверхности (2D-структура) по сравнению с их значениями в объеме (3D), и зависимости этих изменений от размера катиона. Показано, что в системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$

взаимодействие нанослоя пероксида и оксида металла с поверхностью кристалла приводит к увеличению длины и ослаблению его внутрианионных связей, и это может являться механизмом известного катализа термического разложения с выделением кислорода.

5. Показано, что сжимаемость внутрианионных связей на порядок меньше, чем металл-кислородных, что обуславливает возможность анизотропии сжимаемости оксианионных солей металлов как проявление анизотропии химической связи. Установлено изменение характера зависимости ширины запрещенной зоны от давления при замене катион металла→органический катион, увеличении размера катиона и гидратации. Выявлено, что под давлением заряды катионов уменьшаются, электронная плотность в КТС увеличивается и происходит изменение характера водородных связей.

6. Предложен простой подход к полуэмпирическому вычислению уравнения состояния $P(V, T)$ и оценке влияния давления на структуру перхлората гуанидиния при заданной температуре, основанный на стандартных *ab initio* расчетах энергии для статической решетки и знании только одного экспериментального параметра – равновесного объема ячейки при заданной температуре, что является важным для изучения свойств при заданных внешних условиях на основе корреляций «структура-свойство».

7. Показана роль внутрианионных колебаний в формировании температурной зависимости теплоемкости и проведена интерпретация последней на этой основе. Показано, что низкие величины высокотемпературной теплопроводности (меньше 2 Вт/м·К) характерны для оксианионных кристаллов. Установлены закономерности изменения тепловых свойств кристаллов с давлением в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением апробированных и хорошо зарекомендовавших себя методов квантовой химии и теории твёрдого тела, программного пакета CRYSTAL. Полученные результаты находятся в разумном качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными данными, не противоречат фундаментальным представлениям физикохимии и могут быть

интерпретированы на микроскопическом уровне. Полученные результаты согласуются с имеющимися расчетными данными других авторов, полученными в базисе плоских волн. Сформулированные выводы являются взаимно согласованными и не содержат внутренних противоречий. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии микроскопического подхода к исследованию свойств кристаллов и закономерностей для них на основе комбинации расчетных методов теории функционала плотности и кристаллохимических представлений. Работа вносит вклад в развитие углубленных систематических знаний в области физической химии оксианионных кристаллов. Результаты исследования расширяют существующие представления о роли атомной структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий в формировании различных свойств кристаллов с молекулярными оксианионами. Проведенная интерпретация свойств оксианионных кристаллов на микроскопическом (атомном и субатомном) уровне, развитые представления о частично ковалентном характере связей, модификации свойств с помощью давления, а также об отрицательной линейной сжимаемости и её микроскопических механизмах позволяют понять микроскопическую природу и механизмы формирования свойств, закономерности их изменения в изоанионных и изокатионных рядах, влияние внешнего давления на свойства, а также достичь нового уровня знаний в отношении к бинарным соединениям. Изученное влияние гидратации и размерности (2D- поверхность, 3D- объем) на свойства позволяет понять роль молекул кристаллической воды и размерности в их формировании. Предложенный подход для полуэмпирического расчета уравнения состояния и влияния давления на структуру при заданных температурах позволяет изучить свойства при заданных внешних условиях на основе корреляций «структура-свойство».

Практическая значимость работы состоит в том, что на основе расчетов предсказаны практически важные свойства (электронные, упругие, колебательные, тепловые) оксианионных кристаллов. Установленные закономерности изменения свойств оксианионных кристаллов позволяют выделить круг потенциальных объектов, для которых можно ожидать те или иные интересующие свойства, что может помочь в поиске новых функциональных материалов. Даны рекомендации по стратегии управления свойствами и поиска кристаллов с заданными свойствами. Предсказана перспективная сфера применения оксианионных кристаллогидратов в качестве материалов с отрицательной линейной сжимаемостью, которые могут использоваться в датчиках давления и несжимаемых композитах. Детальная информация о различных межатомных взаимодействиях и их закономерных изменениях также важна для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Разработанный полуэмпирический расчетный подход применим для предсказания уравнения состояния и влияния давления на структуру кристаллов при заданных температурах. Полученные результаты могут быть использованы при обучении студентов и аспирантов физических и химических направлений, а также служить в качестве справочного материала.

Отметим некоторые **недостатки** работы:

1. Представленная работа скучна для чтения. Практически вся посвящена перечислению полученных количественных зависимостей от параметров исследуемых веществ: кристаллической структуры, вида катиона и аниона, электроотрицательности атомов и т.д. и внешних условий (давления и температуры). Но возможно, следуя диалектике Гегеля, это не недостаток, а главное ее достоинство на данном этапе развития методов квантовой химии. К сожалению, в этой науке пока не сформированы условия для предсказательных обобщений следующего уровня.

2. Необходимо быть более осторожным в рассматриваемых веществах с термином «запрещённая зона». Это не классические полупроводники типа кремния или щелочно-галогидных кристаллов, включая привычные в этой аудитории азиды. Этот термин характеризует здесь только энергетическую щель между верхним занятым и нижним свободным электронным состоянием, причем эти состояния представляют собой узкие полосы молекулярного характера.

3. Очень мало слов о богатом полиморфизме присущем рассматриваемым нитратам и перхлоратам. Для нитрата аммония, например, известно шесть полиморфных модификаций на Р-Т – диаграмме. Для расчета выбрана одна, стабильная при комнатной температуре, но в диапазоне всего ~ 50 К.

4. DFT-расчет для нитратов и перхлоратов щелочных металлов дает завышенные параметры решетки, а для них же, но со сложным органическим катионом заниженные. В чем причина таких отличий? Является ли это только следствием используемых приближений.

5. Работа оформлена великолепно, но одну опisku найти все же удалось. На 196 стр. диссертации в предпоследнем абзаце – «В гексогидрате нитрата магния...».

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационного исследования.

В диссертации решена **научная проблема**, важная для развития физической химии оксианионных кристаллов, которая заключается в установлении взаимосвязи между микроскопическими характеристиками (структурными и электронными) и макроскопическими свойствами (электронные, упругие, колебательные, тепловые) различных типов кристаллических соединений с молекулярными оксианионами, позволяющей выявить микроскопическую природу и механизмы формирования свойств, закономерности их изменения в изоанионных и изокатионных рядах, а также разработать стратегию управления свойствами на микроуровне.

