

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Диссертационная работа Корабельникова Дмитрия Васильевича посвящена теоретическому исследованию физико-химических свойств оксианионных кристаллов, которые в работе представлены нитратами, хлоратами и перхлоратами щелочных металлов, в том числе с катионами аммония и полиатомными органическими катионами, нитратами и сульфатами двухвалентных металлов, металлоорганического нитрата на основе серебра, а также кристаллогидратами некоторой части оксианионных кристаллов. С одной стороны многие из исследуемых кристаллов известны и широко применяются на практике (используются в высокоэнергетических и строительных материалах, электро- и оптических устройствах, катализаторах и др.), но, с другой стороны, особенности физико-химических свойств этих кристаллов являются необычными и требуют объяснения (например, природа анизотропных и аномальных свойств при растяжении/сжатии кристаллов, причины появления дефектов). Более того, нет системных теоретических исследований, которые позволили бы предсказывать физико-химические свойства этих кристаллов при экстремальных давлениях и температурах. В связи с этим, **актуальность** работы не вызывает сомнения.

Диссертация (с общим объёмом в 359 страниц) состоит из введения, 6 глав, заключения, табличных и иллюстративных материалов (150 рисунков, 85 таблиц) и списка литературы (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, химической связи и электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов (*замечания к этой части диссертации есть, представлены ниже*). Во *второй главе* изложены основные теоретические подходы и приближения, лежащие в основе расчётов характеристик структуры, химической связи, электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств (*замечаний нет*,

все используемые квантохимические методы и подходы являются современными, признанными в научном сообществе и широко используются другими специалистами). Результаты исследований, проведенных автором, представлены в третьей, четвертой, пятой и шестой главах и посвящены описанию структуры, химической связи, электронных (в том числе поверхностных), упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов (вопросы к этим частям диссертации есть, представлены ниже). В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

Целью работы являлось систематическое квантовохимическое исследование атомного и электронного строения и связанных с ним физико-химических 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. Для достижения поставленной цели автор решал 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.

В результате автору удалось получить ряд уникальных данных, которые кратко, видимо, можно сформулировать так:

- установлены закономерности изменений ширины запрещенной зоны и электронной плотности в оксианионных кристаллах в зависимости от электроотрицательности катиона и центрального атома аниона;
- выявлены корреляции электронной плотности в критических точках связи с длиной и заселенностью Н-связей; установлена возможность существования связывающих частично ковалентных взаимодействий между катионами серебра в $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$;

- 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);
- выявлены закономерности изменения атомного и электронного строения для поверхности (2D-структура) по сравнению с их значениями в объеме (3D), и зависимости этих изменений от размера катиона. 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;
- показано, что сжимаемость внутрианионных связей на порядок меньше, чем металл-кислородных, что обуславливает анизотропию сжимаемости оксианионных солей металлов. Установлена зависимость ширины запрещенной зоны от давления при замене катиона металла на органический катион, увеличении размера катиона и гидратации;
- предложен простой подход к полуэмпирическому вычислению уравнения состояния $P(V, T)$ и оценке влияния давления на структуру перхлората гуанидиния при заданной температуре;
- показана роль внутрианионных колебаний в формировании температурной зависимости теплоемкости. Установлены закономерности изменения тепловых свойств кристаллов с давлением в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона.

Основные положения работы полно отражены в опубликованных работах различного уровня изданий, материалы исследований докладывались на конференциях и совещаниях различного уровня.

Защищаемые положения, их 6 (шесть), по смысловой нагрузке сопоставимы с изложенными результатами, принципиальных возражений не вызывают и являются разумными и аргументированными.

Не вызывает также сомнений **новизна** работы, многие данные и выводы приводятся впервые, о чем свидетельствуют 25 публикации в рецензируемых журналах из списка ВАК, 8 из которых в зарубежных изданиях первого и второго квартиля (все индексируются Scopus и Web of Science), и 14 тезисов докладов научных конференций. Кроме этого, опубликована 1 глава в зарубежной монографии (индексируется Scopus и Web of Science).

Научная значимость работы следует из новизны результатов и заключается в развитии представлений об изменениях структуры, химической связи и электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств кристаллов в зависимости от типа и химического состава катиона и аниона, наличия молекул воды и органических лигандов, размерности (2D-

поверхность, 3D- объем) и внешнего давления, а также о закономерностях этих изменений.

Практическая значимость работы состоит в том, что на основе расчетов предсказаны важные свойства оксианионных кристаллов и закономерности их изменения. Предсказана новая возможная 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 закономерностях для них важна при создании функциональных материалов с заданными свойствами. Результаты могут быть применены при обучении студентов и аспирантов физических и химических направлений.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением апробированных и хорошо зарекомендовавших себя методов квантовой химии и теории твёрдого тела. Полученные результаты находятся в разумном качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными данными, не противоречат фундаментальным представлениям физической химии. Полученные результаты согласуются с имеющимися расчетными данными других авторов. Сформулированные выводы являются взаимно согласованными и не содержат внутренних противоречий. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых РИНЦ и международными базами Scopus и Web of Science.

При чтении диссертации и автореферата возникло несколько **вопросов и замечаний**:

1. Обзор можно было бы дополнить данными ядерного магнитного резонанса (ЯМР) по определению активационных барьеров реориентации анионов в оксианионных кристаллах. Активационные барьеры можно рассматривать в качестве энергетических характеристик для химического связывания. Так например, исследования реориентации группировки $[\text{NO}_3]^-$ вокруг оси третьего порядка в NaNO_3 методом NMR на ядрах ^{17}O характеризуется активационным барьером 37 кДж/моль [doi:10.1016/j.ssnmr.2016.11.002], т.е. «разрыв» взаимодействий определяется этим барьером. Автор диссертации в NaNO_3 характеризует взаимодействия: Na-O как взаимодействия замкнутых оболочек (0.005 а.е.), N-O как взаимодействия ковалентные, и есть слабые связывающие анион...анионные взаимодействия (0.0013 а.е. $\sim$ 4.01 кДж/моль). Можно ли эти данные сопоставить с данными ЯМР? Другой пример, касается водородных связей в перхлорате аммония NH_4ClO_4 . Взаимодействия N-H...O автор характеризует электронной плотностью $\sim$

0.03 а.е. (табл. 3.26) и энергией ~ 30 кДж/моль (рис. 3.42). Но исследования ЯМР на ядрах ^1H в NH_4ClO_4 показывают, что реориентация катиона аммония происходит практически свободно (барьер активации ~ 4 кДж/моль, DOI: [10.1002/pssb.22204401448](https://doi.org/10.1002/pssb.22204401448) и ссылки в этой статье). Как это можно объяснить?

2. В главе 3 представлены полученные автором корреляционные линейные зависимости для межатомных контактов, типа $Y = A + B \cdot X$. По определению: корреляция - это есть взаимосвязь двух или более случайных (независимо измеренных) величин и изменения значений одной или нескольких из этих величин приводит к систематическому изменению значений другой или других величин. И если обнаружена корреляция (коэффициент более 70%), то можно искать физические причины (законы), которые привели к этим корреляциям, а именно коэффициенты (A и B) в этих корреляциях должны иметь физический смысл. В работе этот вопрос не обсуждается.

3. При изучении энергетической стабильности кристаллов, в том числе и при изменении давления, желательно проводить не только расчетные колебательные спектры (ИК и КР), но спектр фононных колебаний, т.к. наличие мнимых частот может указывать возможное направление для фазовых переходов. Автор не использовал данную возможность, почему?

4. Вызывает недоумение формулировка: «Установлено невыполнение для молярной теплоемкости закона Джоуля-Коппа (обобщенного закона Дюлонга-Пти) при комнатной температуре...». На каком основании ожидалось выполнение закона Джоуля-Коппа при комнатной температуре? Температуры плавления нитратов щелочных металлов ~ 600 К !!!?

Несмотря на сделанные замечания, диссертационная работа является хорошим примером современного фундаментального исследования в области физической химии при разностороннем использовании квантовохимических методов и подходов. Особое впечатление произвело исследование кристаллогидратов и кристаллов со сложными катионами, при котором установлена отрицательная линейная сжимаемость и выявлены её механизмы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4-физическая химия в следующих пунктах: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; 3. Определение термодинамических характеристик процессов на

поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 5. Изучение физико-химических свойств молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температур и давлений. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

С учетом вышеизложенного считаю, что по уровню, актуальности, обоснованности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа **«Исследование структуры, межатомных взаимодействий и физико-химических свойств оксианионных кристаллов методом компьютерного моделирования»** соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, выполненной на современном научно-техническом уровне по специальности 1.4.4 – физическая химия, а её автор **Корабельников Дмитрий Васильевич** несомненно заслуживает присуждения ему искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент: главный научный сотрудник, заведующая лабораторией физической химии конденсированных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 1.4.4 (02.00.04) – физическая химия, доцент



Козлова Светлана

Геннадьевна

630090, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д.3

Тел.: 8 9139188209; e-mail: sgk@niic.nsc.ru

Подпись заверяю

УЧ. СЕКРЕТАРЬ ИНХСОРАН

О.А. ГЕРАСЬКО

"20" 02 2024

